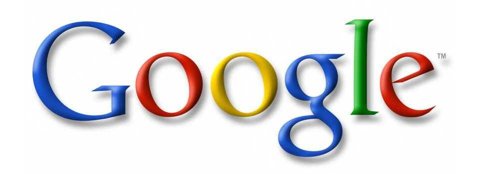
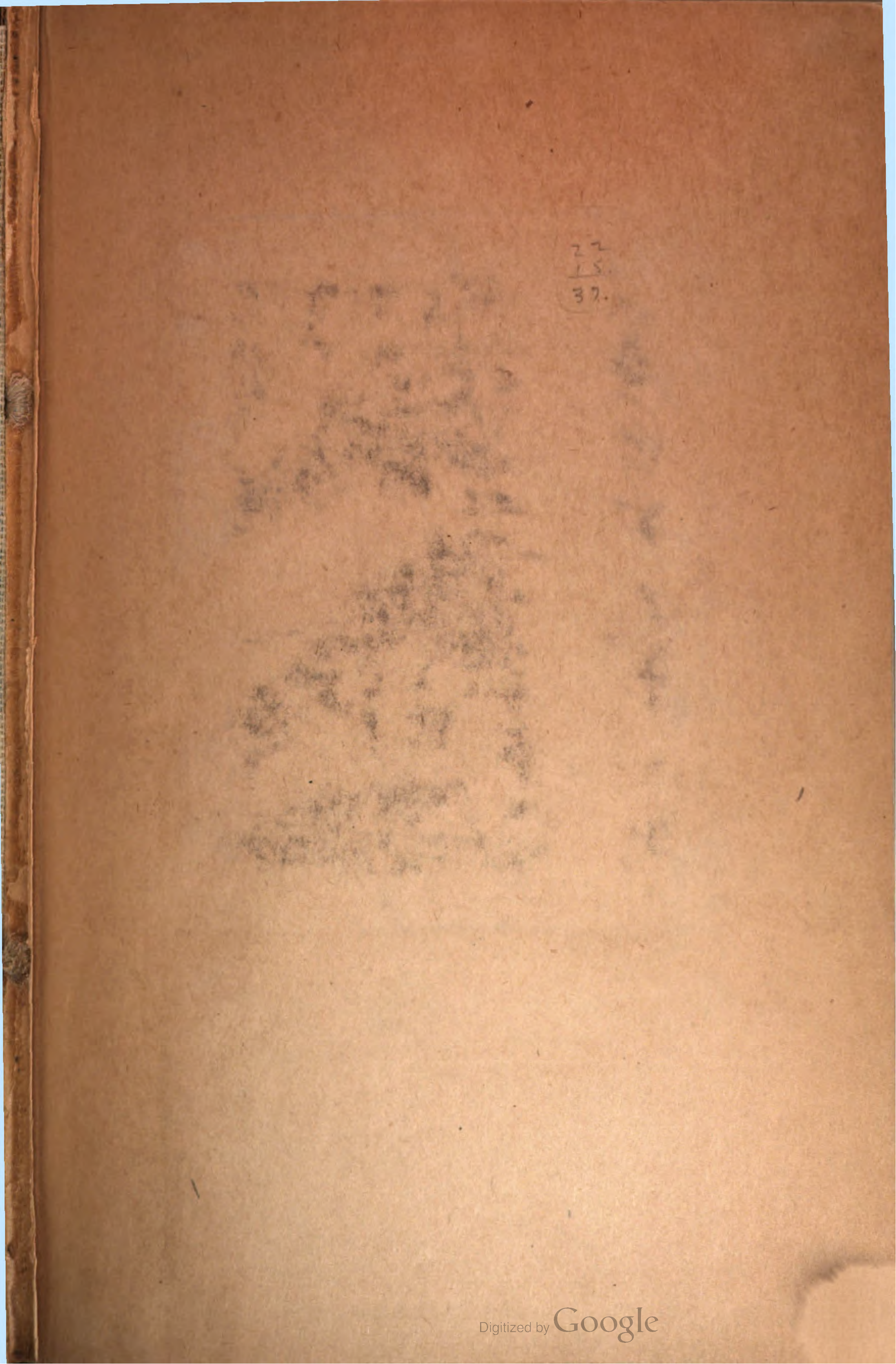



Stanford University Libraries
3 6105 000 719 109





ZEITSCHRIFT FÜR
PHYSIK

HERAUSGEGEBEN UNTER MITWIRKUNG
DER
DEUTSCHEN PHYSIKALISCHEN GESELLSCHAFT

VON

KARL SCHEEL

DREIUNDVIERZIGSTER BAND

Mit 245 Textfiguren

(Abgeschlossen Mai — Juli 1927)



VERLAG VON JULIUS SPRINGER, BERLIN

1927

Inhalt.

Erstes und zweites Heft.

Abgeschlossen am 23. Mai 1927.

Drittes und viertes Heft.

Abgeschlossen am 31. Mai 1927.

Fünftes und sechstes Heft.

Abgeschlossen am 9. Juni 1927.

Siebentes Heft.

Abgeschlossen am 13. Juni 1927.

Achtes Heft.

Abgeschlossen am 28. Juni 1927.

Neuntes und zehntes Heft.

Abgeschlossen am 12. Juli 1927.

Elftes und zwölftes Heft.

Abgeschlossen am 20. Juli 1927.

Zur Theorie des Comptoneffekts.

Von **Gregor Wentzel** in Leipzig.

(Eingegangen am 3. April 1927.)

Der Comptoneffekt ist bisher nach der Wellenmechanik nur für den Grenzfall der Streuung am freien Elektron behandelt worden[1]. Im folgenden entwickeln wir eine Theorie der Streuung am schwach gebundenen Elektron, in welcher sich die Comptonsche „verschobene" Linie als ein Intensitätsmaximum im kontinuierlichen Spektrum der Smekalschen Streustrahlung[2]) ergibt. Frequenz und Intensität von „verschobener" und „unverschobener" Linie berechnen sich in Übereinstimmung mit der Erfahrung.

Es liegt nahe, die Tatsachen des Comptoneffekts mit der Vorstellung der nichtkohärenten Streustrahlung in Zusammenhang zu bringen, welche zuerst von Smekal[2]) auf Grund der Lichtquantenhypothese entwickelt worden ist: das Atom absorbiert ein Quant $h\nu$, reemittiert aber nur ein kleineres Quant $h\nu^*$, fällt demnach auf ein höheres Niveau zurück, und zwar beim Comptoneffekt auf ein Niveau des kontinuierlichen Spektrums, d. h. das Elektron verläßt das Atom mit einer positiven Energie als „Rückstoßelektron". Wenn dieses Bild zutrifft, so muß die Theorie jener „Smekalsprünge" die Theorie des Comptoneffekts als Spezialfall enthalten.

§ 1. Die nichtkohärente Streustrahlung. Kramers und Heisenberg[3]) haben auf Grund des Bohrschen Korrespondenzprinzips eine Formel für das induzierte elektrische Moment eines Atoms aufgestellt, in welcher bestimmte den Smekalschen Übergängen entsprechende Partialschwingungen auftreten. Dieselbe Formel gewannen Born, Heisenberg und Jordan[4]) auf Grund der Matrizenmechanik und O. Klein[5]) auf Grund der Wellenmechanik in enger Anlehnung an das Korrespondenzprinzip. Die Kramers-Heisenbergsche Formel ist aber für unsere Zwecke noch nicht unmittelbar verwendbar, da sie nur für unendlich große Wellenlänge gilt; in ihrer Ableitung ist der magnetische Anteil der Lichtwelle, d. h. der Strahlungsdruck, vernachlässigt, und dieser ist bekanntlich gerade für den Comptoneffekt verantwortlich.

---

[1]) W. Gordon, ZS. f. Phys. **40**, 117, 1926; E. Schrödinger, Ann. d. Phys. **82**, 257, 1927; O. Klein, ZS. f. Phys. **41**, 407, 1927.
[2]) A. Smekal, Naturwissensch. **11**, 873, 1923.
[3]) H. A. Kramers und W. Heisenberg, ZS. f. Phys. **31**, 681, 1925.
[4]) M. Born, W. Heisenberg und P. Jordan, ebenda **35**, 557, 1926.
[5]) O. Klein, ebenda **41**, 432 ff., 1927.

Die von Klein (l. c.) gegebene Ableitung läßt sich aber leicht so verallgemeinern, daß der Strahlungsdruck mitberücksichtigt wird. Einerseits muß man die Ortsabhängigkeit des Vektorpotentials der Lichtwelle in Rechnung ziehen:

$$\mathfrak{A} = \mathfrak{a}\, e^{+2\pi i \nu t - i\varkappa(\mathfrak{n}\mathfrak{r})} + \bar{\mathfrak{a}}\, e^{-2\pi i \nu t + i\varkappa(\mathfrak{n}\mathfrak{r})},$$

$$\varkappa = \frac{2\pi\nu}{c}; \tag{1}$$

in den Formeln tritt dann überall statt der gewöhnlichen Impulsmatrix

$$\mathfrak{p}_{ns} = \frac{h}{2\pi i}\int dS\,(\operatorname{grad} u_n)\, u_s \tag{1 a}$$

eine modifizierte Impulsmatrix auf:

$$\mathfrak{P}_{ns} = \frac{h}{2\pi i}\int dS e^{-i\varkappa(\mathfrak{n}\mathfrak{r})}\,(\operatorname{grad} u_n)\, u_s. \tag{1 b}$$

Andererseits ist das elektrische Moment des Atoms mit Rücksicht auf die betreffende Emissionsrichtung „retardiert" zu bilden; ist ν^* die in Richtung $\mathfrak{n}^*$ gestreute Frequenz und

$$\varkappa^* = \frac{2\pi\nu^*}{c}, \tag{2}$$

so erhält man in den Rechnungen an Stelle der gewöhnlichen Koordinatenmatrix

$$\mathfrak{q}_{ns} = \int dS\,\mathfrak{r}\, u_n\, u_s \tag{2 a}$$

eine modifizierte Matrix:

$$\mathfrak{Q}_{ns} = \int dS e^{i\varkappa^*(\mathfrak{n}^*\mathfrak{r})}\,\mathfrak{r}\, u_n\, u_s. \tag{2 b}$$

Die einem Smekalsprung vom Zustand n zum Zustand m entsprechende Partialschwingung des elektrischen Moments wird dann $\mathfrak{d}_{nm} + \mathfrak{d}_{mn}$, wo

$$\mathfrak{d}_{nm} = \frac{e^2}{mc}\sum_s \left\{\left[\frac{\mathfrak{Q}_{ms}(\mathfrak{a}\mathfrak{P}_{ns})}{E_n - E_s + h\nu} - \frac{\mathfrak{Q}_{ns}(\mathfrak{a}\mathfrak{P}_{ms})}{E_m - E_s - h\nu}\right] e^{\frac{2\pi i}{h}(E_n - E_m + h\nu)t}\right.$$

$$\left. + \left[\frac{\bar{\mathfrak{Q}}_{ms}(\bar{\mathfrak{a}}\bar{\mathfrak{P}}_{ns})}{E_n - E_s - h\nu} - \frac{\bar{\mathfrak{Q}}_{ns}(\bar{\mathfrak{a}}\bar{\mathfrak{P}}_{ms})}{E_m - E_s + h\nu}\right] e^{\frac{2\pi i}{h}(E_n - E_m - h\nu)t}\right\}. \tag{3}$$

Im Grenzfall langer Wellen wird $\varkappa = \varkappa^* = 0$, $\mathfrak{P}_{ns}$ geht in $\mathfrak{p}_{ns}$, $\mathfrak{Q}_{ns}$ in $\mathfrak{q}_{ns}$ über, und die Formel (3) wird wieder mit der Formel von Kramers und Heisenberg identisch.

§ 2. Der Grenzfall schwacher Bindung. Die Formel (3) läßt sich besonders einfach handhaben, wenn man in den Resonanznennern $E_n - E_s$ bzw. $E_m - E_s$ gegen $h\nu$ vernachlässigen kann. Dazu muß sowohl die Bindungsenergie des Anfangszustandes

$$|E_n| \ll h\nu \tag{4 a}$$

als auch die Endenergie, das ist im vorliegenden Problem die kinetische Energie der Rückstoßelektronen

$$|E_m| \ll h\nu \tag{4b}$$

sein. Die Bedingung (4b) bringt die Beschränkung auf Röntgenstrahlen mit sich; für γ-Strahlen ist sie nicht erfüllt.

Wir können ferner in (3) das Glied mit der Frequenz

$$\frac{E_n - E_m - h\nu}{h}$$

fortlassen, da dasselbe Sprüngen nach $E_n - h\nu$ entspricht und nur für $E_m < E_n - h\nu$ mitgenommen werden darf[1]), welcher Fall hier nicht eintreten kann ($E_n < 0$, $E_m > 0$).

Wir ersetzen also alle Resonanznenner in (3) durch $\pm h\nu$. Jetzt bedeuten die Summationen über s in den Zählern regelrechte Matrizenmultiplikationen, und wir können die Heisenbergschen Multiplikations- und Vertauschungsregeln anwenden, die bekanntlich in der Wellenmechanik aus den Eigenschaften der Schrödingerschen Eigenfunktionen u_n abgeleitet werden können[2]). Zunächst sollen die Matrizen

$$[e^{-i\varkappa(\mathfrak{n}\mathfrak{r})}] \text{ bzw. } [e^{i\varkappa^*(\mathfrak{n}^*\mathfrak{r})}]$$

aus $\mathfrak{P}$ (1b) bzw. $\mathfrak{Q}$ (2b) als Faktoren abgespalten und zu einer neuen Matrix vereinigt werden:

$$\varepsilon_{rs} = \int dS\, e^{-i(\varkappa\mathfrak{n} - \varkappa^*\mathfrak{n}^*,\, \mathfrak{r})} u_r u_s. \tag{5}$$

Dann kann (3) unter Benutzung der gewöhnlichen $\mathfrak{p}$-, $\mathfrak{q}$-Matrizen (1a) und (2a) folgendermaßen geschrieben werden:

$$\mathfrak{d}_{nm} = \frac{e^2}{mc} \frac{e^{2\pi i\nu^* t}}{h\nu} \sum_r \sum_s [\mathfrak{q}_{mr}\varepsilon_{rs}(\mathfrak{a}\,\mathfrak{p}_{ns}) + \mathfrak{q}_{nr}\varepsilon_{rs}(\mathfrak{a}\,\mathfrak{p}_{ms})]; \tag{6}$$

$$\nu^* = \nu - \frac{E_m - E_n}{h}. \tag{7}$$

Nun ist ε (5) als Matrixfunktion von $\mathfrak{q}$ allein mit $\mathfrak{q}$ vertauschbar, jedoch nicht mit $\mathfrak{p}$. Die eckigen Klammern in (6) sind aber Matrixproduktdifferenzen vom Typus $\mathfrak{p}(\mathfrak{q}\,\varepsilon) - (\mathfrak{q}\,\varepsilon)\,\mathfrak{p}$, und man kann demnach die Heisenbergsche Vertauschungsregel anwenden:

$$\mathfrak{p} \cdot f(\mathfrak{q}) - f(\mathfrak{q}) \cdot \mathfrak{p} = \frac{h}{2\pi i} \operatorname{grad} f(\mathfrak{q})\,^{3)}.$$

---

1) Vgl. O. Klein, l. c.

2) Vgl. E. Schrödinger, Ann. d. Phys. 79, 734, 1926.

3) Dies bedeutet nach Schrödinger nichts anderes als:
$\int dS f u_n \operatorname{grad} u_m + \int dS f u_m \operatorname{grad} u_n = \int dS f \operatorname{grad}(u_n u_m) = -\int dS\, u_n u_m \operatorname{grad} f.$

Damit kommt:

$$\mathfrak{d}_{nm} = \frac{e^2}{mc}\,\frac{e^{2\pi i \nu^* t}}{2\pi i \nu}\left[\mathfrak{a}\,\varepsilon_{nm} + i\varkappa^*(\mathfrak{n}^*\mathfrak{a})\sum_s \mathfrak{q}_{ns}\varepsilon_{sm}\right], \tag{8}$$

oder ausgeschrieben

$$\mathfrak{d}_{nm} = \frac{e^2}{mc}\,\frac{e^{2\pi i \nu^* t}}{2\pi i \nu}\int dS\left\{\mathfrak{a} + i\varkappa^*(\mathfrak{n}^*\mathfrak{a})\,\mathfrak{r}\right\} e^{-i(\varkappa\mathfrak{n} - \varkappa^*\mathfrak{n}^*,\,\mathfrak{r})}\,u_n u_m. \tag{8a}$$

§ 3. Das Spektrum der Streustrahlung. Wir betrachten nun einen bestimmten Anfangszustand $E_n < 0$ und untersuchen die Wahrscheinlichkeit von Smekalsprüngen nach verschiedenen Endzuständen E_m. Von den diskreten Eigenwerten $E_m < 0$ kommt nur der Anfangsterm E_n selbst in Betracht, da die übrigen Plätze durch die anderen Atomelektronen „besetzt“ sind. $\mathfrak{d}_{nn}$ entspricht natürlich der gewöhnlichen kohärenten Streustrahlung ($\nu^* = \nu$), d. h. der „unverschobenen“ Linie im Comptoneffekt. Bei den kontinuierlich verteilten Eigenwerten $E_m > 0$ hat man die Eigenfunktion u_m durch das normierte Eigendifferential zu ersetzen, ohne daß wir dies in der Schreibweise zum Ausdruck bringen wollen. Wir behaupten, daß dieses kontinuierliche Spektrum der nichtkohärenten Streustrahlung ein mehr oder minder scharfes Maximum gerade an der Stelle hat, wo nach der Compton-Debyeschen Lichtquantenrechnung die „verschobene“ Comptonlinie liegen soll.

Dies kann man in sehr allgemeiner Weise einsehen, indem man die Eigenfunktionen u_n und u_m durch die entsprechenden Eigenfunktionen des H-Atoms approximiert. Für die diskreten Eigenfunktionen muß man ansetzen:

$$\left.\begin{aligned} u_n &= f(\vartheta,\varphi)\cdot\sum_\alpha a_\alpha r^\alpha \cdot e^{-k_n r},\\ k_n &= \frac{2\pi}{h}\sqrt{-2mE_n - \frac{E_n^2}{c^2}}\,. \end{aligned}\right\} \tag{9a}$$

für die kontinuierlichen Eigenfunktionen genügt die asymptotische Formel:

$$\left.\begin{aligned} u_m &= \frac{1}{\sqrt{\Delta E}}\int_{E_m}^{E_m+\Delta E} dE\, g(\vartheta,\varphi)\sum_\beta b_\beta r^{-\beta}\,\frac{e^{\pm ikr}}{r},\\ k &= \frac{2\pi}{h}\sqrt{2mE + \frac{E^2}{c^2}}\,. \end{aligned}\right\} \tag{9b}$$

Legt man die Achse des Polarkoordinatensystems ϑ, φ in die Richtung des Vektors $\varkappa\mathfrak{n} - \varkappa^*\mathfrak{n}^*$, so erhält man für die Komponenten von $\mathfrak{d}_{nm}$ (8a)

Summen von Integralen folgenden Typs:

$$\int d\varphi \int d\vartheta \sin\vartheta F(\vartheta,\varphi) \cdot \int_0^\infty d\,r\,r^\gamma e^{[-k_n \pm ik - i|\varkappa\mathfrak{n} - \varkappa^*\mathfrak{n}^*|\cos\vartheta]r}.$$

Integriert man nun zuerst nach r, dann nach φ und ϑ [etwa durch Entwickeln von $F(\vartheta,\varphi)$ nach Kugelfunktionen], so kommen Ausdrücke von der Form

$$\frac{\sqrt{\Delta E} \cdot C_\gamma}{\{\pm k + |\varkappa\mathfrak{n} - \varkappa\mathfrak{n}^*| - i k_n\}^\gamma}$$

heraus. welche aussagen, daß das Spektrum ein scharfes Maximum bei

$$k = |\varkappa\mathfrak{n} - \varkappa^*\mathfrak{n}^*| \tag{10}$$

besitzt, sofern $k_n \ll k$ ist, d. h. nach (9a) und (9b), sofern:

$$|E_n| \ll |E_m|. \tag{11}$$

Die Schärfe des Maximums im Verhältnis zum Linienabstand $\nu - \nu^*$ ist größenordnungsmäßig

$$\frac{\Delta\nu}{\nu - \nu^*} \sim \frac{k_n}{k} = \sqrt{\frac{|E_n|}{|E_m|}} \sim \sqrt{\frac{\nu_n}{\nu - \nu^*}}; \quad \nu_n = \frac{|E_n|}{h}; \tag{12}$$

je schwächer die Bindung, desto schärfer die Linie. Daß die Frequenzdifferenz des Maximums gegen die unverschobene Linie richtig herauskommt, folgt einfach aus dem Umstand, daß die Gleichung (10) nichts anderes als die Impulserhaltung bedeutet; in der Tat ist ja $kh/2\pi$ der Impuls des Rückstoßelektrons, $\varkappa h/2\pi$ bzw. $\varkappa^* h/2\pi$ derjenige des primären bzw. sekundären Lichtquants. Freilich geht in die Energiegleichung (7) noch die Bindungsenergie $|E_n|$ ein, doch liegt die dadurch bedingte Abweichung von der Compton-Debyeschen Formel im Bereich der Unschärfe (12).

Daß die Comptonsche verschobene Linie verbreitert ist, und zwar stärker als der Spaltbreite und dem Streuwinkelbereich entspricht, ist tatsächlich von mehreren Forschern beobachtet worden[1]). Ich sah einige Originalaufnahmen der Herren M. de Broglie und A. Dauvillier, aus denen unzweifelhaft hervorgeht, daß die mit primärer Cu-K_α-Strahlung durch Streuung an leichten Substanzen (Be, B, C) erhaltene Comptonlinie ($|E_n| \sim |E_m|$) merklich verwaschener ist als die ceteris paribus mit Ag-K_α-Strahlung erhaltene Linie ($|E_n| \ll |E_m|$). Nach der Theorie soll die verschobene Linie um so diffuser sein, je schwächer sie gegen die unverschobene Linie ist (vgl. § 4). Für $|E_n| \gtrsim |E_m|$ schließlich bekommt man überhaupt nur ein schwaches kontinuierliches Spektrum ohne

[1]) Vgl. S. K. Allison und W. Duane, Phys. Rev. **26**, 308, 1925.

ausgeprägtes Maximum, das sich von $\nu^* = \nu - \nu_n$ bis $\nu^* = 0$ erstreckt, genau entsprechend älteren Überlegungen von Compton[1]) (Duanes „tertiäre Strahlung").

§ 4. Polarisation und Intensität. Das induzierte Moment $\mathfrak{b}_{nm}$ setzt sich nach (8), (8a) aus zwei Komponenten zusammen, einer in Richtung des elektrischen Lichtvektors ($\mathfrak{a}$) und einer zweiten, deren Richtung noch von der Beobachtungsrichtung abhängen wird. Die Intensitäten der betreffenden Anteile der Streustrahlung verhalten sich größenordnungsmäßig, wie unmittelbar ersichtlich, wie

$$\left(\frac{\text{Lichtwellenlänge}}{\text{Bahnradius}}\right)^2,$$

d. h. die parallel polarisierte Intensität wird bei weichen Röntgenstrahlen stark überwiegen. Der senkrecht zum elektrischen Felde polarisierte Anteil wird erst bei denjenigen Wellenlängen merklich werden, wo die Debyeschen inneratomaren Interferenzen auftreten. Wir wollen diesen Anteil bei der folgenden Diskussion der Intensitätsverhältnisse vernachlässigen und statt (8) einfach schreiben:

$$\mathfrak{b}_{nm} = \frac{e^2}{mc} \cdot \frac{\mathfrak{a}}{2\pi i \nu} e^{2\pi i \nu^* t} \cdot \varepsilon_{nm}. \tag{13}$$

Für die Emission der Frequenz ν^* (7) ist maßgebend der Vektor $\mathfrak{b}_{nm} + \mathfrak{b}_{mn}$ oder, da $\mathfrak{b}_{nm}$ und $\mathfrak{b}_{mn}$ nach (3) konjugiert komplex sind:

$$\bar{\mathfrak{b}}_{nm} + \mathfrak{b}_{nm} = 2\,\Re\,\mathfrak{b}_{nm}.$$

Für die Intensität maßgebend ist das zeitliche Mittel des Quadrats hiervon, noch multipliziert mit der 4. Potenz der Frequenz, also $\nu^{*4} \cdot 2\,\mathfrak{b}_{nm}\bar{\mathfrak{b}}_{nm}$. Der Faktor 2 entspricht dem Umstand, daß zu dem Sprung $n \to m$ zwei Matrixelemente gehören; trotzdem muß aber auch für $m = n$ der Faktor 2 stehengelassen werden (denn würde man das Matrixelement $\mathfrak{b}_{nm}$ nur einmal zählen, so müßte man statt dessen das von uns weggelassene zweite Glied in (3) mitnehmen, was auf das gleiche hinauslaufen würde). Da wir bei unserer Rechengenauigkeit [vgl. (4a), (4b)] in der Intensität zwischen ν^* und ν nicht unterscheiden können, können wir die Intensität für alle Eigenwertpaare n, m proportional $|\mathfrak{b}_{nm}|^2$, d. h. nach (13) proportional

$$|\varepsilon_{nm}|^2$$

---

[1]) A. H. Compton, Phys. Rev. 24, 168, 1924.

ansetzen, wo ε_{nm} die durch (5) definierte, noch von der Beobachtungsrichtung $\mathfrak{n}^*$ abhängige Matrix ist. Da im Grenzfall langer Wellen

$$\nu = 0,\ \varkappa = \varkappa^* = 0:\ \varepsilon_{nm} = \begin{cases} 1\ (n = m) \\ 0\ (n \neq m) \end{cases}$$

wird, ist der Proportionalitätsfaktor einfach der klassische Wert.

Für die Gesamtintensität der Streustrahlung

$$\sum_m |\varepsilon_{nm}|^2 = \sum_m \int d\,S\,e^{-i(\varkappa\mathfrak{n} - \varkappa^*\mathfrak{n}^*,\,\mathfrak{r})}\,u_n u_m \cdot \int d\,S\,e^{+i(\varkappa\mathfrak{n} - \varkappa^*\mathfrak{n}^*,\,\mathfrak{r})}\,u_n u_m$$

ergibt die sogenannte „Vollständigkeitsrelation" der Eigenfunktionen[1]) unmittelbar den Wert

$$\sum_m |\varepsilon_{nm}|^2 = \int d\,S\,u_n^2 = 1.$$

Die spektral unzerlegte Streustrahlung hat also in jeder Richtung die klassische Intensität. Strenggenommen gilt dies allerdings nur für weiche Röntgenstrahlen; bei Wellenlängen von der Größenordnung der Atomdimensionen tritt der oben unterdrückte Anteil variabler Polarisation hinzu, und bei den γ-Strahlen schließlich muß die Intensität wieder abnehmen, doch liegen die letzteren außerhalb des Gültigkeitsbereichs unserer Rechnung.

Ferner berechnet man sehr leicht die Intensität der unverschobenen Linie: wir führen dies hier nur für K-Elektronen aus; qualitativ kommt für die anderen Elektronen das gleiche heraus. Die betreffende Eigenschwingung, die Grundschwingung des H-Atoms, lautet:

$$u_1 = \sqrt{\frac{k_1^3}{\pi}} \cdot e^{-k_1 r},\quad k_1 = \frac{2\pi}{h}\sqrt{-2mE_1},$$

und (5) ergibt:

$$\varepsilon_{11} = \frac{1}{\left[1 + \frac{|\varkappa\mathfrak{n} - \varkappa^*\mathfrak{n}^*|^2}{4k_1^2}\right]^2} = \frac{1}{\left[1 + \frac{E_m}{4|E_1|}\right]^2}. \tag{14}$$

Der auf die unverschobene Linie entfallende Bruchteil ε_{11}^2 der Gesamtintensität ist also um so geringer, je kleiner die Bindungsenergie $|E_1|$ im Verhältnis zur Rückstoßenergie E_m.

Unter Benutzung der K-Absorptionskantenfrequenz $\nu_1 = \frac{|E_1|}{h}$ kann man statt (14) auch schreiben:

$$\varepsilon_{11} = \left[\frac{1}{1 + \frac{\nu - \nu^* - \nu_1}{4\nu_1}}\right]^2 = \left[\frac{4\nu_1}{\nu - \nu^* + 3\nu_1}\right]^2. \tag{14a}$$

[1]) Vgl. E. Schrödinger, l. c.

ε_{11} wird also nur dann von der Größenordnung 1 sein, d. h. die beiden Comptonlinien werden nur dann in ihrer Intensität vergleichbar sein, wenn die hauptsächlichen Absorptionsgrenzfrequenzen ν_n des betreffenden Atoms mit der Linienverschiebung $\nu - \nu^*$ kommensurabel sind; zugleich wird dann die verschobene Linie nach (12) merklich diffus sein. Geht man zu leichteren Elementen (kleineren ν_1) oder zu härteren Strahlen oder zu größeren Streuwinkeln (größeren $\nu - \nu^*$) über, so wird die unverschobene Linie nach (15a) schnell schwächer, und zwar nach obigem zugunsten der verschobenen Linie, die an Schärfe zunimmt und sich in ihrer Intensität dem klassischen Werte nähert.

Alle diese Aussagen sind qualitativ völlig im Einklang mit der Erfahrung; man vergleiche etwa die zusammenfassende Darstellung der experimentellen Ergebnisse von Bothe im 23. Bande des Geiger-Scheelschen Handbuches (S. 415, 416) oder besonders diejenige von Kallmann und Mark in den „Ergebnissen der exakten Naturwissenschaften“, Band 5, S. 317 ff. Quantitative Resultate darf man freilich von Formel (14) nicht erwarten, da die Wasserstoffeigenfunktionen die wirklichen Schwingungen komplizierter Atome doch nur sehr grob approximieren. Genauer betrachtet wird die Intensität der unverschobenen Linie durch die Formel (14) stärker benachteiligt, als die Messungen zu ergeben scheinen[1]). Eine bessere Schätzung des Intensitätsverhältnisses der beiden Linien soll hier nicht versucht werden.

Paris, März 1927.

[1]) Bei den Messungen der verschobenen Intensität ist aber vermutlich der von $\nu^* = \nu - \nu_n$ bis $\nu^* = 0$ reichende kontinuierliche Untergrund (vgl. § 3) nicht genügend berücksichtigt.

Über die Verbreiterung der Hg-Resonanzlinie durch Zusatz fremder Gase.

Von **W. Orthmann** und **Peter Pringsheim** in Berlin.

Mit 1 Abbildung. (Eingegangen am 5. April 1927.)

Die Resonanzstrahlung im Hg-Dampf, dessen Absorptionslinie durch Fremdgaszusatz auf etwa das $2^1/_2$fache der natürlichen Dopplerbreite verbreitert ist, wird abwechselnd mit unverbreiterter und mit verbreiterter Primärstrahlung angeregt. Dies hat keinerlei Einfluß auf die spektrale Zusammensetzung (Linienbreite) der Resonanzstrahlung, wie durch Messung ihrer Absorbierbarkeit in einer Hg-Dampf-Absorptionszelle festgestellt wird. Im Anschluß an diesen experimentellen Befund werden einige weitere damit zusammenhängende Beobachtungen besprochen.

Die Breite der Resonanzlinie des Hg-Dampfes — und ebenso natürlich jeden anderen Metalldampfes — ist bei hinreichend niedriger Gasdichte, etwa bei dem einer Temperatur von $+ 20^0$ entsprechenden Sättigungsdruck von ungefähr 10^{-3} mm und in Abwesenheit fremder Gaszusätze, praktisch nur durch den Dopplereffekt bedingt, der durch die Wärmebewegung der Atome verursacht wird. Rump[1]) hat dieses theoretisch zu erwartende Ergebnis nicht bloß experimentell geprüft, sondern er hat auch gezeigt, daß bei einer gegebenen Temperatur die Breite der Resonanzlinie und die Intensitätsverteilung innerhalb der Linie ganz unabhängig ist von der Breite und Form der erregenden Linie, zum mindesten solange die Beobachtung senkrecht zur Richtung der Primärstrahlung erfolgt; auf die anderenfalls auftretenden etwas komplizierteren Verhältnisse, die theoretisch auch vollkommen gedeutet werden können, braucht hier nicht nochmals eingegangen zu werden.

Daß durch Zumischung fremder Gase zum Hg-Dampf eine Verbreiterung der Resonanzlinie sowohl in Absorption wie in Emission hervorgerufen wird, ist von Wood[2]) gezeigt worden; da die meisten Gase (insbesondere z. B. H_2 oder O_2) bei höheren Drucken gleichzeitig eine stark auslöschende Wirkung auf die Resonanzemission ausüben, muß man, um die Verbreiterung der Emissionslinie allein zu beobachten, ein Edelgas als Zusatzgas wählen, wie denn tatsächlich die betreffenden Versuche von Wood unter Verwendung von Helium oder Argon durchgeführt worden sind. Andererseits hat der eine von uns[3]) für die Absorptionslinie nach-

[1]) W. Rump, ZS. f. Phys. **29**, 196, 1924.
[2]) R. W. Wood, Phil. Mag. (6) **44**, 1107, 1922.
[3]) W. Orthmann, Ann. d. Phys. **78**, 601, 1925.

gewiesen, daß bei Zumischung von Wasserstoff zum Quecksilberdampf die Verbreiterung im wesentlichen so erfolgt, wie es nach der Lorentzschen Theorie der Stoßdämpfung zu erwarten ist. Um zu entscheiden, ob auch bei Verbreiterung der Absorptionslinie durch Fremdgaszusatz die Breite bzw. Form der Resonanzlinie in Emission unabhängig von der Breite der erregenden Linie ist, wurden die folgenden Versuche angestellt; dabei diente als Maß für die Linienbreite gerade wie in den früheren zitierten Arbeiten die Absorbierbarkeit der Strahlung in einer mit Hg-Dampf von konstanter Dichte und Temperatur gefüllten Zelle. Die Versuchsanordnung ist aus der Fig. 1 ersichtlich. Von einem in üblicher Weise nach Wood mit Wasser gekühlten und durch ein Magnetfeld an

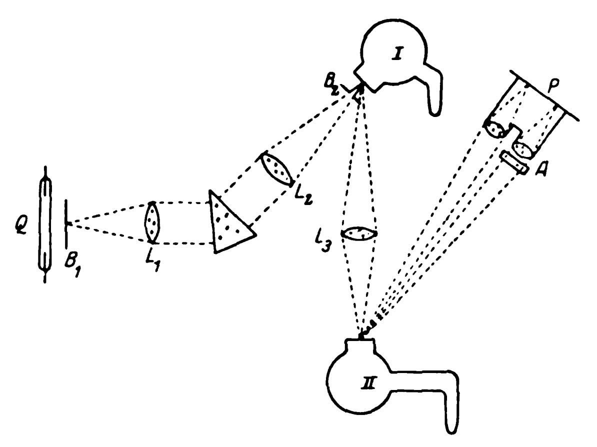


Fig. 1.

die Lampenwandung angedrückten Hg-Bogen Q wurde mit Hilfe zweier Quarzlinsen und eines Quarzprismas ein Spektrum auf das Quarzfenster der Resonanzlampe I entworfen; ziemlich dicht vor diesem befand sich eine Kreisblende, die praktisch alles andere Licht abblendete, so daß auf das Fenster nur ein kreisförmiges Lichtbündel der Wellenlänge 2537 Å senkrecht auffiel. Die unmittelbar hinter dem Fenster entstehende Oberflächenfluoreszenz wurde durch eine dritte Quarzlinie auf das Eintrittsfenster der Resonanzlampe II projiziert, und die dort auftretende sekundäre Resonanzstrahlung wurde photographisch aufgenommen. Um von Intensitätsschwankungen der primären Lichtquelle unabhängig zu sein, war es erforderlich, gleichzeitig die Fluoreszenzstrahlung direkt (ungeschwächt) und nach Durchgang durch die Absorptionszelle A zu photographieren. Zu diesem Zwecke diente eine Kamera, die nach Art eines Stereoapparats mit zwei Quarz-Flußspatachromaten ausgerüstet war, derart, daß von

jedem Gegenstand auf der Platte zwei Bilder entstanden; durch Verschieben der Kassette konnten auf einer Platte nacheinander acht derartige Aufnahmen erhalten werden. Die Kamera wurde so justiert, daß zunächst die beiden Bilder des Fluoreszenzfleckes gleiche Helligkeit aufwiesen; dann wurde für die weiteren Aufnahmen die Absorptionszelle unmittelbar vor dem einen Achromaten, der durch sie vollständig abgedeckt wurde, in den Strahlengang gebracht. Sämtliche Verschlußplatten sowohl der beiden Resonanzlampen wie der Absorptionszelle bestanden, um ein Minimum von Streulicht, Eigenfluoreszenz usw. zu gewährleisten, aus klarem, kristallinem Quarz und waren mit Siegellack aufgekittet. Um ein Ausfrieren des Hg-Dampfes zu erleichtern, enthielten die einzelnen Gefäße kein Quecksilber als Bodenkörper, sondern wurden bei 20° hochevakuiert von der Pumpe abgeschmolzen; je nach Bedarf wurde vor dem Abschmelzen in die Lampen I und II noch Helium-Neongemisch (Verhältnis etwa 25 % He und 75 % Ne) von 250 mm Druck eingefüllt [1]).

Durch einige Vorversuche überzeugten wir uns davon, daß die von der Lampe II auf die photographische Platte gelangende Strahlung praktisch nur aus Resonanzlicht bestand, das durch die Resonanzemission der Lampe I in II ausgelöst wurde: es genügte nämlich, das Ansatzrohr von I oder von II mit flüssiger Luft zu kühlen, um selbst bei lang fortgesetzter Exposition keine merkliche Schwärzung zu erhalten, während sonst nach einer Minute schon die Flecken kräftig hervortraten; damit war gezeigt, daß diese weder durch an I gestreutes Licht der Primärlampe noch durch Streuung der von I herkommenden Resonanzstrahlung am Fenster von II verursacht wurden. Einen merklichen Unterschied zeigte die Form der Schwärzungsflecken, je nachdem, ob die Lampe II mit Edelgas gefüllt war oder nicht; in letzterem Falle waren sie angenähert kreisrund und ziemlich scharf begrenzt, im ersten Falle besaßen sie einen diffus verlaufenden Schwanz, daher rührend, daß das Licht von I in II nun auf weniger kurzer Strecke absorbiert wurde, und die Fluoreszenzstrahlung etwa unter einem Winkel von 45° photographiert wurde. Dagegen war die Gasfüllung der Lampe I ohne jeden Einfluß auf die Form des Schwärzungsflecks auf der photographischen Platte.

Für die endgültigen Messungen wurden jedesmal vier Aufnahmen unter gleichbleibenden Bedingungen mit wachsender Expositionszeit (1, 2, 4, 8 Minuten) unmittelbar hintereinander durchgeführt, und dann auf die-

[1]) Für die Überlassung des Edelgases möchten wir der Linde-A.-G. und insbesondere Herrn Dr. Pollitzer auch hier unseren besten Dank aussprechen.

selbe Platte vier analoge Aufnahmen unter veränderten Bedingungen. So wurden drei Kombinationen erhalten, nämlich:

a) 1. I ohne Gas; II ohne Gas. 2. I ohne Gas; II mit Gas.
b) 1. I ohne Gas; II mit Gas. 2. I mit Gas; II mit Gas.
c) 1. I mit Gas; II mit Gas. 2. I mit Gas; II ohne Gas.

Daß die einzelnen zu vergleichenden Aufnahmen wirklich vergleichbar, d. h. nicht durch Intensitätsschwankungen der Primärlampe wesentlich verfälscht waren, wurde dann angenommen, wenn die ungeschwächten Flecken (ohne Absorptionstrog vor dem Objektiv) bei gleicher Expositionsdauer dieselbe Schwärzung aufwiesen. Um eine qualitative Intensitätsschätzung zu erlangen, wurde bestimmt, mit der Intensität welcher Expositionsdauer der Serie ohne Absorptionstrog ein bestimmter Fleck derselben Serie mit Absorptionstrog ungefähr übereinstimmte. So fällt auf Platte c) 1. der 8-Minuten-Fleck mit Absorption zwischen 2 und 4 Minuten ohne Absorption, ebenso 4 Minuten mit Absorption zwischen 1 und 2 Minuten ohne Absorption; das Intensitätsverhältnis ist also etwa 3:8. Dagegen ist auf derselben Platte c) in Serie 2 bei 8-Minuten-Exposition mit Absorption wohl kräftiger als die von 1 Minute, dagegen schon schwächer als die von 2 Minuten ohne Absorptionstrog: in diesem Falle ist also das Intensitätsverhältnis zwischen dem ungeschwächten und dem durch den Absorptionstrog hindurchgegangenen Strahl $\sim$ 1,5:8. Und somit ist schließlich die Absorbierbarkeit der Resonanzstrahlung in dem Absorptionsgefäß im Falle c) 2 doppelt so groß als im Falle c) 1. Genau dasselbe erhält man beim Vergleich von a) 1 und a) 2; auch hier wird die Strahlung, wenn II mit Gas gefüllt ist, nur ungefähr halb so stark durch Absorption in der Zelle *A* geschwächt, als wenn die Linie der Resonanzlampe II nicht durch den Fremdgasdruck verbreitert wird. Die beiden Aufnahmeserien von Platte b) dagegen lassen keinen merklichen Unterschied erkennen, d. h. die Absorbierbarkeit der von der Lampe II ausgehenden Strahlung hängt nicht davon ab, ob die Lampe I mit Edelgas gefüllt ist oder nicht.

Diese experimentellen Ergebnisse lassen sich mit den theoretisch zu erwartenden vergleichen; die hierzu erforderliche Berechnungsmethode findet sich in der oben zitierten Arbeit [1]). Danach beträgt die reine Dopplerbreite der Hg-Resonanzlinie bei 20^0 (gemessen von der Linienmitte bis zu der Stelle, wo die Intensität auf $1/e$ der maximalen Intensität gesunken ist) $1{,}1 \, . \, 10^{-3}$ Å. Für die Stoßverbreiterung unter den angegebenen Verhältnissen (250 mm Edelgasgemisch bei 20^0) erhält man

[1]) W. Orthmann, l. c.

etwa das 2,5fache der reinen Dopplerbreite, also rund 2,8 Å. In einer absorbierenden Hg-Schicht von 8,5 mm Dicke bei 20° berechnet sich die Absorption für die unverbreiterte Resonanzlinie zu etwa 70 %, für die verbreiterte Linie zu 40 %; dies ergibt schließlich für das Verhältnis der durchgelassenen Intensitäten:

$$(100-70):(100-40) = 30:60 = 1:2$$

in sehr befriedigender Übereinstimmung mit unseren Messungen. Eine weitergehende Prüfung dieser Übereinstimmung, etwa durch eine exakte Ausphotometrierung der photographischen Aufnahmen hätte wenig Zweck, da dann in erster Linie eine genaue Kenntnis der Intensitätsverteilung innerhalb der Resonanzlinie, wie sie von Lampe II geliefert wird, nötig wäre. Die bei der Rechnung gemachte Annahme einer vollständig normalen Maxwellschen Intensitätsverteilung ist sicher nur mit einiger Annäherung erfüllt, da ja ein Teil der Strahlung aus größerer Tiefe hinter dem Lampenfenster stammt und daher nicht ganz frei von Selbstumkehr ist. Eine stärkere Selbstumkehr durch etwa in der Zimmerluft enthaltenen Hg-Dampf aber war zum mindesten ausgeschlossen, da die Versuche in einem Raum durchgeführt wurden, in dem noch nie mit Quecksilber gearbeitet worden war.

Zur Entscheidung der eingangs aufgeworfenen Frage reicht die Genauigkeit unserer Messungen vollkommen aus. Sie beweisen, daß, wenn Resonanzstrahlung in einem Dampf, dessen Absorptionslinie durch Stoßdämpfung verbreitert ist, durch Einstrahlung erregt wird, die Linienbreite des emittierten Lichtes immer so groß ist, wie es der Stoßdämpfung entspricht, gleichviel, ob die Linienbreite des erregenden Lichtes die Absorptionslinie nur zu einem Teil oder ganz bedeckt; gerade wie umgekehrt von dem Dampf ohne Stoßdämpfung verursachenden Fremdgaszusatz immer nur die schmale Linie ausgesandt wird, unabhängig von der Breite der Linie in der Primärstrahlung. Dieses Resultat ist nicht nur nach der klassischen Theorie, sondern auch nach der Quantentheorie zu erwarten; denn wenn die Stoßverbreiterung gegenüber der Dopplerbreite merklich werden soll, muß die mittlere Stoßzeit merklich kleiner werden als die mittlere Verweilzeit der Atome im angeregten Zustand. Dann aber wird im allgemeinen ein Atom, das mit einer bestimmten Frequenz ν_1 (aus irgend einer Stelle der ganzen Linienbreite $\Delta\nu$) angeregt worden ist, weil es infolge seiner gerade in diesem Augenblick durch den letzten Zusammenstoß verursachten Zustandes die Frequenz ν_1 aus der erregenden Strahlung heraus absorbierte, vor dem Eintritt des Emissionsprozesses eine Reihe weiterer Zusammenstöße erlitten haben, und daher im Moment

der Emission sich in einem Zustand befinden, der durch die Frequenz ν_2 (aus einer anderen Stelle der Linienbreite $\Delta\nu$) charakterisiert ist[1]).

Wenn also das Ergebnis unserer Untersuchung mit größter Wahrscheinlichkeit vorauszusagen gewesen wäre, schien uns diese doch notwendig zu sein, da bei verschiedenen Autoren immer wieder Überlegungen vorkommen, die einen Zusammenhang zwischen der Intensitätsverteilung in der Erregung und der Emission einer Resonanzlinie voraussetzen[2]). Besonders interessant ist in diesem Zusammenhang eine Erscheinung, die von Strutt am Na-Dampf ausführlich untersucht worden ist, die aber auch in den von anderen mitgeteilten Beobachtungen eine Rolle spielen dürfte[3]). Steigert man nämlich in einer Natrium-Resonanzlampe den Dampfdruck des Metalles so weit, daß bei Erregung mit einer D-Linien-Lichtquelle die eigentliche Resonanzstrahlung nur mehr als Oberflächeneffekt auftritt, so findet man bei genauerem Zusehen gleichwohl auch noch eine freilich relativ lichtschwache D-Linienemission, die als „Volumenresonanz" aus dem Innern der Na-Dampfwolke stammt. Verwendet man eine primäre Lichtquelle, in der die Mitte der D-Linien durch Selbstumkehr ausgelöscht ist, so verschwindet die Oberflächenresonanz, während die Volumenfluoreszenz erhalten bleibt. Diese tritt — neben der bekannten Bandenemission des Na-Dampfes — auch dann noch auf, wenn zur Erregung das weiße Licht eines Kohlebogens dient. Aus dem allen folgt, daß sie durch Frequenzen erregt wird, die dem äußeren Teile und nicht der Mitte der D-Linien angehören. Dasselbe gilt aber auch für die Frequenz dieser D-Linien-Volumenfluoreszenz in Emission, denn sie wird beim Durchgang durch ein mit Na-Dampf gefülltes Absorptionsrohr, das die Oberflächenresonanz vollkommen absorbiert, kaum geschwächt. Die früher hierfür gegebene Erklärung, daß normale Atome, die infolge großer Wärmebewegung oder infolge von Stoßdämpfung Frequenzen absorbieren, die weiter von der Linienmitte abliegen, die gleichen Frequenzen wieder emittieren, ist nach den Messungen Rumps

[1]) Nach den Mitteilungen von R. v. Traubenberg (Phys. ZS. **25**, 607, 1924) und B. M. Bloch (ZS. f. Phys. **35**, 894, 1926) über das sofortige Verschwinden des Starkeffekts an Kanalstrahlen beim Übergang in einen feldfreien Raum, kann man vielleicht annehmen, daß ein Atom, das unmittelbar nach einem Zusammenstoß seine Resonanzlinie mit stark gestörter Frequenz absorbiert hat, dieselbe mit einer anderen (im allgemeinen weniger gestörten) Frequenz reemittieren wird, auch wenn es in der Zwischenzeit nicht noch eine Anzahl weiterer Kollisionen erlitten hat. Experimentell wird sich dies jedoch wegen des oben im Text angeführten Grundes kaum prüfen lassen.

[2]) Vgl. z. B. R. W. Wood, Phil. Mag. **50**, 774, 1925.

[3]) R. J. Strutt, Proc. Roy. Soc. **96**, 272, 1919.



einerseits, nach unseren Beobachtungen andererseits nicht mehr zulässig; man muß dafür vielmehr solche Systeme verantwortlich machen, die während des ganzen Zeitintervalls vom Moment der Absorption bis zu dem der Emission im selben Störungszustand verbleiben, also muß es sich, wenn dies Zeitintervall von der gleichen Größenordnung ist, wie sonst die mittlere Erregungszeit der Resonanzstrahlung, um eine Art wenig zahlreicher, sehr lose gekoppelter, aber doch relativ langlebiger Moleküle (Quasimoleküle?) handeln, oder aber um einen praktisch zeitlos verlaufenden Prozeß, der dann wohl nicht mehr als Fluoreszenz, sondern als Streuung zu bezeichnen wäre.

Schließlich sei noch auf ein Phänomen hingewiesen, das mit dem letztbesprochenen eine gewisse Verwandtschaft besitzt: die reguläre Reflexion der Hg-Linie 2536,7 an der Oberfläche einer Quecksilberdampfschicht, die bereits bei kleinen Dampfdichten zu beobachten ist, aber erst bei größeren Drucken beträchtlich wird: das Reflexionsvermögen des Dampfes erstreckt sich dann auch über eine relativ große Linienbreite, die von der Linienmitte unsymmetrisch etwa ein Å nach kürzeren Wellen zu reicht, eine einfallende scharfe Linie wird aber bei der Reflexion nicht verbreitert, sondern behält ihre ursprüngliche Form und Definiertheit. Dies hat Rump in seiner oben zitierten Arbeit besonders nachgewiesen, es geht aber eigentlich schon aus älteren Versuchen von Wood eindeutig hervor; denn er hat gezeigt, daß sowohl die scharfe Resonanzlinie als auch eine um 0,4 Å oder um 1 Å weiter nach kurzen Wellen zu gelegene Linie mit unveränderter Frequenz und Schärfe zurückgeworfen wird. In diesem Falle handelt es sich (ebenso wie eventuell oben bei der Streuung) um einen Vorgang, der mit der Resonanzerregung nicht direkt zusammenhängt, sondern nur insofern, als der Frequenzbereich der metallischen Reflexion angenähert mit der Frequenz der Absorption und somit hier auch mit derjenigen der Fluoreszenzstrahlung koinzidiert. Der Zusammenhang zwischen der Lage des Absorptionsmaximums und der Stelle metallischer Reflexion im Spektrum bliebe aber auch dann noch erhalten, wenn eine Fluoreszenzreemission überhaupt nicht oder aber, wie z. B. bei gewissen Farbstofflösungen, nur in einem ganz anderen Wellenlängenbereich existierte.

Berlin, Physik. Institut der Universität, März 1927.

(Aus dem Kaiser Wilhelm-Insitut für phys. Chemie und Elektrochemie.)

Über die Ionisationsvorgänge im Wasserstoff und Stickstoff.

Von **H. Kallmann** und **M. A. Bredig.**

Mit 7 Abbildungen. (Eingegangen am 2. April 1927.)

Der Prozeß, der zur Bildung von Wasserstoffatomionen durch langsame Elektronen führt, wird erneut untersucht. Weitere Messungen über die Ionen mit den scheinbaren Massen $H_{1/2}$ und $N_{1/2}$ werden mitgeteilt.

Im folgenden wollen wir einige Versuche mitteilen, die sich eng an unsere vor einiger Zeit veröffentlichte Arbeit über denselben Gegenstand anschließen.

Wir hatten seinerzeit ebenso wie Smyth, Hogness und Lunn[1]) gefunden, daß durch langsame Elektronen im Wasserstoff folgende Ionenarten gebildet werden: H_2^+-Ionen primär und H^+- und H_3^+-Ionen sekundär. Bei dieser Untersuchung sind jedoch bislang noch einige Punkte ungeklärt geblieben, zu denen wir im folgenden noch neues Material beibringen wollen[2]).

1. Es ist bisher nicht klar geworden, welchem Prozeß die H^+-Ionen ihre Entstehung verdanken. Alle Autoren stimmen dahin überein, daß diese Ionenarten offenbar zum größten Teil sekundärer Natur sind. Dieses wird aus der Druckabhängigkeit der H^+-Ionenintensität geschlossen. Nicht völlig geklärt ist bisher die Frage nach der Elektronenenergie, bei der diese H^+-Ionen zunächst auftreten. Entstehen sie gleich bei der Bildung der H_2^+-Ionen oder verdanken sie ihre Bildung erst einer weiteren Anregung des H_2^+-Ions bei höherer Elektronenenergie? Aus den Kurven von Smyth scheint hervorzugehen, daß die H^+-Ionen nahe bei derselben Elektronenenergie entstehen, wie die H_2^+-Ionen. Aus den Kurven von Hogness und Lunn und unseren früheren Kurven geht dies nicht mit völliger Deutlichkeit hervor.

Zur Entscheidung dieser Frage haben wir das Verhältnis H^+-Ionenintensität zu H_2^+-Ionenintensität in Abhängigkeit von der Elektronenenergie bestimmt und nachgesehen, ob dieses Verhältnis unabhängig von

[1]) H. D. Smyth, Phys. Rev. **25**, 452, 1925; R. T. Hogness und E. G. Lunn, ebenda **26**, 44, 1925; H. Kallmann und M. A. Bredig, ZS. f. Phys. **34**, 736, 1925.
[2]) Vgl. Dissertation Bredig, Techn. Hochschule Berlin.



der Elektronenenergie ist, bei irgend einer Elektronenenergie einen Knick oder wenigstens einen Anstieg zeigt. Und zwar haben wir solche Messungen sowohl bei sehr großen und bei sehr kleinen Drucken angestellt. Bei sehr großen Drucken würden sich nämlich besonders irgendwelche weiteren Anregungen des H_2^+-Ions, die zu einer sekundären H^+-Ionenbildung führen, in einem Ansteigen des obigen Verhältnisses be-

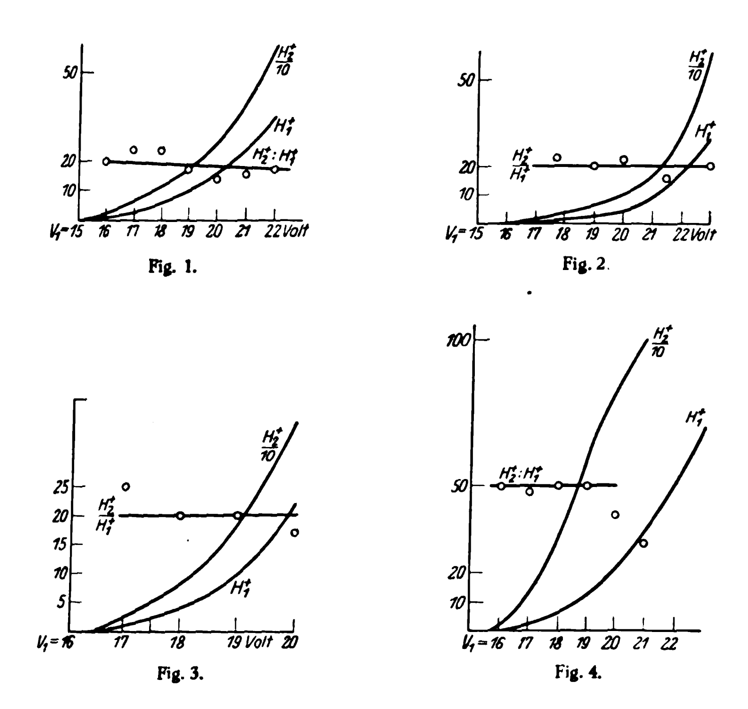


Fig. 1. Fig. 2. Fig. 3. Fig. 4.

merkbar machen, während bei kleinen Drucken sich besonders eine eventuell vorhandene weitere primäre H^+-Ionisation bemerkbar machen müßte.

Die Untersuchungen wurden stets so vorgenommen, daß bei einer bestimmten Elektronenenergie sowohl die H_2^+-Intensität als auch die H^+-Ionenintensität bestimmt wurde. Die Meßanordnung ist aus der früheren Arbeit genügend bekannt. Die Meßresultate ergeben sich aus den Fig. 1 bis 5, die die Intensität der H_2^+- und H_1^+-Ionen in dem Gebiete von 15 bis 20 Volt Elektronenenergie darstellen. Die Kreise geben das Intensitätsverhältnis der beiden Ionenarten an.

Es zeigt sich aus allen Figuren mit voller Deutlichkeit, daß schon unmittelbar bei der H_2^+-Ionenbildung die H^+-Ionenbildung einsetzt, und

zwar sowohl bei hohen wie bei kleinen Drucken. Und es war darüber hinaus kein irgendwie deutliches Ansteigen des Verhältnisses zu bemerken. Dieses Verhältnis war im genannten Gebiet annähernd konstant, also unabhängig von der Elektronenenergie, und zwar sowohl bei kleinen Wasserstoffdrucken wie bei hohen. Das heißt also, daß sich weder eine weitere primäre noch eine weitere sekundäre H^+-Ionenkonzentration bemerkbar machte.

Aus den Figuren erkennt man, daß bei den verschiedenen Messungen freilich das untersuchte Intensitätsverhältnis nicht immer den gleichen Wert ergab, sondern es treten besonders bei kleinen Drucken Differenzen bis zu 30% auf. Diese beruhen aber, wie wiederholte Messungen ergeben haben, offenbar nur auf Meßfehlern, die sich, wenn es sich um die Messung sehr großer Intensitätsunterschiede handelt, nur schwer vermeiden lassen. So ist z. B. in Fig. 4 die Abweichung bei höheren Elektronenenergien sicher darauf zurückzuführen, daß die hohen H_2^+-Intensitäten mit dem sehr empfindlich geschalteten Elektrometer nicht mehr genügend genau registriert werden konnten.

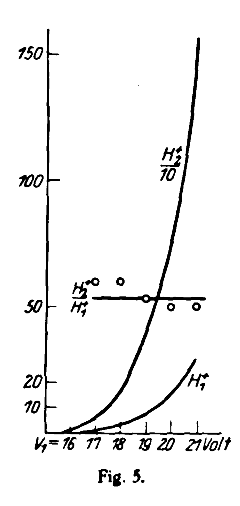


Fig. 5.

Eine irgendwie reproduzierbare Unstetigkeit des Verhältnisses war nicht zu finden.

Es ist nun noch die Frage zu erörtern, eine wie genaue Übereinstimmung der Bildungsenergie von H_1^+ und H_2^+ aus unseren Messungen zu folgern ist. Beschreibt man bei ihrem Beginn die Ionenintensitätskurven in allererster Näherung durch eine Gerade, also $J = a\,.\,(V - V_0)$, wo V_0 die Ionisierungsspannung bedeutet, so ist das Intensitätsverhältnis zweier Ionen mit den Ionisierungsspannungen V_0 und V_0'' durch $\frac{a'}{a''}\,\frac{V - V_0'}{V - V_0''}$ gegeben. Für Spannungen relativ weit von der Ionisierungsspannung ist es also gleich $\frac{a'}{a''}$. Beträgt nun $V_0'' - V_0'$ etwa $^1/_2$ Volt, so wäre das betrachtete Intensitätsverhältnis 1 Volt oberhalb der kleineren Ionisierungsspannung $= \frac{2\,a'}{a''}$, $1^1/_2$ Volt oberhalb der kleineren Ionisierungsspannung $= 3/2\,.\,\frac{a'}{a''}$. Diese Betrachtung auf unsere Messung angewandt, ergibt, daß eine Differenz zwischen den Ionisierungs-

spannungen von H_1^+ und H_2^+ sicher noch bedeutend kleiner als $^1/_2$ Volt sein muß. Wir haben nämlich die H^+-Ionenintensität noch 1 Volt oberhalb der H_2^+-Ionisierungsspannung gemessen (manchmal noch näher an der Ionisierungsspannung), ohne irgend einen Effekt der Abnahme zu finden.

Wir müssen daher aus unseren Messungen schließen, daß der weit überwiegende Teil der von uns gefundenen H_1^+-Ionenbildung schon unmittelbar mit der H_2^+-Ionenbildung einsetzt und daß gleich bei dieser Elektronenenergie nahezu die volle Atomionenbildung auftritt. Eine weitere Anregung des H_2^+-Ions scheint also nicht in merkbarer Häufigkeit vorzukommen.

Wie ist nun dieses Ergebnis zu verstehen. Es gibt drei Erklärungsmöglichkeiten. Entweder die H_1^+-Ionen entstehen dadurch, daß die H_2^+-Ionen schon beim gewöhnlichen thermischen Zusammenstoß in H_1^+-Ionen und in neutrale H-Atome zerfallen. Dann kann die Dissoziationsenergie des H_2^+-Ions allerhöchstens $^1/_2$ Volt betragen. Dabei ist schon berücksichtigt, daß die gebildeten H_2^+-Ionen möglicherweise infolge der hohen Temperatur des Glühdrahtes zum Teil schon eine Kernschwingungsquantenanregung besitzen. Aus diesem Ergebnis könnte man die Dissoziationswärme D des Wasserstoffmoleküls errechnen. Denn es gilt bekanntlich $D = J_M - J_A + D'$. Dabei bedeutet J_M die Ionisierungsspannung des Wasserstoffmoleküls, J_A die Ionisierungsspannung des Wasserstoffatoms und D' die Dissoziationsenergie des Wasserstoffmolekülions (in ein H-Atom und ein H-Ion). Unter der obigen Annahme, für D' $^1/_2$ Volt gesetzt, ergibt sich für D 3 Volt (J_M gleich 16 Volt $J_A = 13{,}5$ Volt). Dieser Wert steht im vollsten Widerspruch mit allen bisherigen Messungen der Dissoziationswärme des Wasserstoffs, von denen die genauesten, die optischen Methoden, 4,25 Volt ergeben[1]). Nun sind in unserer Betrachtung nur die Größen J_M und D' nicht ganz sicher. J_M ist aber kaum viel größer als 16 Volt. Nach den theoretischen Berechnungen von Burrau[2]) beträgt es sogar nur 15,2 Volt. Es kann also nur der Wert von D' falsch sein. Nimmt man für D den Wert 4,25 als richtig an, so ergibt sich, wenn man $J_M = 16$ Volt setzt, 1,7 Volt für D'. Nach der Burrauschen Rechnung sogar 2,5 Volt. Diese Werte sind mit unseren Messungen unverträglich. Ist also der benutzte Wert der Dissoziationswärme des Wasserstoffmoleküls richtig, so muß man

[1]) Zum Beispiel G. H. Dieke und J. J. Hopfield, ZS. f. Phys. **40**, 299, 1927.
[2]) O. Burrau, Naturwissensch. **15**, 16, 1927.

diese Messungen anders interpretieren. Man muß offenbar annehmen, daß die zur Dissoziation des Wasserstoffmolekülions benötigte Energie von 1,7 bzw. 2,5 Volt von einer anderen Quelle geliefert wird.

Hierfür kommen folgende Möglichkeiten in Frage. Das Wasserstoffmolekülion kann an der Wand reagieren und hierbei kann die zur Dissoziation notwendige Energie frei werden. Gegen diese Möglichkeit spricht die Tatsache, daß bis unmittelbar an die Ionisierungsspannung heran die H^+-Ionenintensität druckabhängig ist, also mit wachsendem Drucke ansteigt, was mit Deutlichkeit aus allen Messungen hervorgeht. Wir fügen hier eine Tabelle ein, die nochmals zeigen soll, daß die H_1^+-Ionenintensität offenbar vom Druck abhängt. Auch dann vom Druck abhängt, wenn man den Druck in allen übrigen Räumen der Apparatur konstant hält und ihn nur im Ionisationsraum variiert.

Tabelle 1. Mittlere Drucke.
$V_1 = 20$ Volt; $V_2 = 1$ Volt; Druck in der Apparatur $1{,}5 \cdot 10^{-3}$ mm.

Druck im Ionisationsraum	H_1^+	H_2^+	H_3^+
$9 \cdot 10^{-3}$	17	255	87
	16	285	84
$4 \cdot 10^{-3}$	4,5	120	16
	4	110	15
$1{,}5 \cdot 10^{-3}$	1	80	2
	1	75	1,5

Es besteht ferner die Möglichkeit, daß eine chemische Reaktion des H_2^+-Ions im Gasraume die H^+-Ionenbildung, etwa nach dem hypothetischen Schema $H_2^+ + H_2 = H_3 + H^+$, verursacht. Hierüber können wir aus unseren bisherigen Messungen nichts aussagen.

Es ist ferner denkbar, daß die die positiven Ionen beschleunigenden elektrischen Felder den Ionen eine so große kinetische Energie erteilen, daß diese kinetische Energie ausreicht, die Reaktion zu ermöglichen (Die kinetische Energie muß dann mindestens doppelt so groß sein als die Dissoziationsenergie, wenigstens wenn man nur einen Zusammenstoß in Rechnung zieht). Hierfür kommt zunächst das in der früheren Arbeit mit V_2 bezeichnete Potential in Frage, welches die Ionen in dem Ionisationsraum in Richtung auf die erste Blende beschleunigt. Dieses betrug im allgemeinen nur $^1/_2$ Volt und kann schon aus diesem Grunde eine Dissoziation nicht verursachen. Wir haben überdies noch durch spezielle Versuche festgestellt, daß die H^+-Ionenbildung von den V_2-Werten wesentlich unabhängig ist (vgl. hierzu Nr. 3).

Es könnte ferner das große Ionen beschleunigende Feld von 1000 Volt und mehr (welches den Ionen die zur Messung notwendige Geschwindigkeit erteilt) infolge eines Durchgriffs durch die obere Blende den Ionen schon im Ionisierungsraume eine so große kinetische Energie erteilen, daß dadurch die Dissoziation des H_2-Ions ermöglicht wird. Wir können hierüber noch nichts aussagen, wir hoffen aber, über die bisher noch unklar gebliebenen Punkte weiteres Material demnächst mitteilen zu können.

2. Wir wollen bei dieser Gelegenheit noch auf folgenden Punkt eingehen: Wir haben unsere Messungen des Intensitätsverhältnisses Atomionen zu Molekülionen auch noch auf ein weiteres Spannungsgebiet ausgedehnt und dieses Verhältnis sowohl bei hohen als auch bei niedrigen Drucken bestimmt. Diese Versuche haben wir außer mit Wasserstoff auch noch mit Stickstoff ausgeführt. Wir konnten dabei im wesentlichen die Versuche von Hogness und Lunn bestätigen. Wir haben insbesondere bei niederen Drucken festzustellen versucht, ob irgend eine Unstetigkeit bei den gemessenen Intensitätsverhältnissen auftritt. Eine solche haben wir weder bei Wasserstoff noch bei Stickstoff gefunden Das zeigt, daß eine merkliche primäre Atomionisation weder bei Wasserstoff noch bei Stickstoff vor sich geht. Wenn eine solche vorhanden ist, ist sie sicher wesentlich geringer als die im Sauerstoff aufgefundene primäre Atomionisation [1]).

Dies scheint uns für folgenden Punkt von Wichtigkeit zu sein. Aus den Messungen von Hogness und Lunn geht hervor, daß die Atomionisation des Stickstoffs bei geeigneter Elektronenenergie etwa 80 % der Gesamtionisation (vielleicht noch mehr) ausmacht, d. h. bei geeigneter Elektronenenergie wird das Stickstoffmolekül in überwiegender Weise immer derart ionisiert, daß bei Zusammenstößen das Stickstoffmolekülion dissoziiert.

Wenn nun dieser Elementarprozeß darin bestände, daß das Stickstoffmolekül ionisiert und gleichzeitig das Stickstoffmolekülion angeregt wird, so ist dies nur möglich, wenn die gebildeten angeregten Stickstoffmolekülionen metastabil sind. Denn anders wäre es nicht zu verstehen, daß das Stickstoffmolekülion durch Zusammenstöße dissoziiert, wobei die Zeit zwischen zwei Zusammenstößen 10^{-6} bzw. 10^{-5} sec beträgt. Nun erscheint es einerseits schon sehr unwahrscheinlich, daß eine weitere Anregung des Stickstoffmolekülions zumindest zu 80 % zur Bildung von

---

[1]) R. T. Hogness und E. G. Lunn, Phys. Rev. 27, 642, 1926.

metastabilen Zuständen führt. Andererseits, wenn überhaupt eine so häufige Mitanregung des Stickstoffmolekülions vor sich geht, so müßte man eigentlich erwarten, daß auch noch mit verhältnismäßig merklicher Häufigkeit die Prozesse so vor sich gehen, daß das Elektron des Stickstoffmolekülions überhaupt ganz entfernt wird.

Ein solcher Prozeß würde aber zur Bildung von zweifach geladenen Stickstoffmolekül- oder Atomionen, oder zu primärer Atomionisation führen [1]). Solche Prozesse treten aber, wie aus den Versuchen von Hogness und Lunn sowie aus unseren eben erwähnten Versuchen hervorgeht, mit merklicher Häufigkeit nicht auf. Wir möchten daher annehmen, daß der Elementarprozeß, der zur sekundären Stickstoffatomionenbildung führt, nicht darin besteht, daß in einem Stoße ein Elektron losgelöst wird und ein weiteres angeregt wird.

Ob die von Hogness und Lunn zuerst gegebene Erklärung, daß dieser Elementarprozeß in einer Loslösung eines härter gebundenen Elektrons besteht, oder ob noch eine andere Art der Anregung des Stickstoffmoleküls angenommen werden muß, läßt sich aus diesen Versuchen nicht entscheiden.

3. Wir haben fernerhin noch Messungen angestellt, die die Frage klären sollen, wie eine etwaige kinetische Energie der Molekülionen ihre Dissoziation beeinflußt. Zu diesem Zwecke haben wir zunächst die Frage untersucht, wie die H_1^+-Ionenbildung durch Variationen des Feldes V_2 (welches die Ionen auf die oberste Blende zieht) verändert wird. Wir haben bei nicht zu hohen Drucken überhaupt keine wesentliche Veränderung gemerkt. Wenigstens ist bis zu den kleinsten V_2-Potentialen (Bruchteile eines Volts) die relative H^+-Ionenintensität nicht schwächer geworden. Daraus schlossen wir im Abschnitt 1, daß die V_2-Spannung für die Dissoziation des Wasserstoffmolekülions nicht wesentlich ist.

Diese Frage läßt sich aber am Wasserstoff nicht deutlich genug untersuchen, weil eben unter allen Umständen die Bildung von H_2^+-Ionen mit H_1^+-Ionenbildung verknüpft ist. Wir haben aus diesem Grunde analoge Versuche beim Stickstoff angestellt. Hier liegen die Verhältnisse

---

[1]) Hierbei ist zu bedenken, daß ein zweifach geladenes Stickstoffmolekülion im magnetischen Spektrum an derselben Stelle auftritt, wie ein Atomion. Ein solcher Prozeß würde bei den Messungen also genau so in Erscheinung treten, wie eine primäre Atomionisation. Beim Stickstoff beruht also die gefundene Ionisation an der Stelle der Atomionen sicher auf der Bildung von Atomionen, während es beim Sauerstoff auch doppelt geladene Molekülionen sein können (weil die bei O_2 gefundene Atomionisation primärer Natur ist).

darum viel günstiger, weil unterhalb 22 Volt überhaupt keine Atomionisation auftritt. Wir haben also den Stickstoff mit einer Elektronenenergie von weniger als 22 Volt ionisiert; dann bilden sich Molekülionen, zu deren Dissoziation höchstens 6 Volt benötigt werden. Eine allmähliche Beschleunigung der Ionen bis zu 100 Volt hat keine merkliche Stickstoffionenbildung gezeitigt. Man muß also doch wohl annehmen, daß es relativ selten geschieht, daß ein größerer Energiebetrag kinetischer Energie in Schwingungsquantenenergie umgewandelt wird.

4. Schließlich gehen wir noch auf die Versuche ein, die die Bildung der sogenannten H/2- und N/2-Ionen betreffen. Bei den Versuchen am Wasserstoff von Smyth und von Kallmann und Bredig hatte sich nämlich eine Ionensorte mit der scheinbaren Masse $m_H/2$ gezeigt. Die Erklärung für das Auftreten dieser Ionensorte war die folgende. Die H_2^+-Ionen durchfliegen als Molekülionen das elektrische Feld und sodann einen längeren feldfreien Raum. Stoßen sie nun in diesem feldfreien Raume mit Molekülen zusammen, so können sie dabei dissoziieren und die dabei gebildeten Atomionen werden dann ungefähr in Richtung des ursprünglichen Ionenstrahls weiterfliegen. Diese Atomionen haben dann eine Geschwindigkeit, welche nahezu gleich ist der Geschwindigkeit der Molekülionen. Die auf diese Weise gebildeten Atomionen haben also eine kleinere Geschwindigkeit als die Atomionen, die schon selbst als Atomionen das elektrische Feld passiert haben. Es gibt also zwei Arten von Atomionen im Ionenstrahl, eine mit normaler Geschwindigkeit und eine mit der Geschwindigkeit der Molekülionen. Diese letztere Atomionensorte wird im Magnetfeld infolge ihrer kleineren Geschwindigkeit stärker abgelenkt als die normale Atomionensorte, und zwar kommt sie gerade an eine Stelle, wo Ionen mit der Masse $m_H/2$ hinkämen.

Um nun zu prüfen, ob diese Ionen wirklich durch Zusammenstöße der gewöhnlichen Molekülionen im feldfreien Raume entstehen, haben wir folgende Versuche angestellt.

Nach dieser Erklärungsweise ist zu erwarten, daß einmal das Intensitätsverhältnis $H_{1/2}^+$ zu H_2^+ unabhängig von der Elektronenenergie ist, und daß weiter dieses Verhältnis mit wachsendem Druck in dem feldfreien Raume ansteigt.

Die Abhängigkeit dieses Intensitätsverhältnisses von der Elektronenenergie haben wir schon in einer früheren Arbeit untersucht, ohne zu einer eindeutigen Entscheidung kommen zu können. Unsere jetzige genauere Untersuchung hat ergeben, daß das untersuchte Intensitäts-

verhältnis in der Tat unabhängig von der Elektronenenergie ist. Die Schwankungen des Intensitätsverhältnisses sind nur außerordentlich gering und man sieht deutlich, daß beide Ionenarten die gleiche Ionisierungsspannung haben. Die Messung ist so ausgeführt worden, daß immer H^+ und $H^+_{1/2}$ miteinander verglichen wurden. Da H^+_1 zu H^+_2 unabhängig von der Elektronenspannung ist, folgt dieses auch aus unseren Messungen für $H^+_{1/2}$ zu H^+_2. Fig. 6 gibt eine solche Messung wieder.

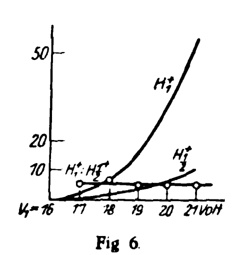


Fig 6.

Die Messung der Druckabhängigkeit ist in den Tabellen 2, 3 und 4 wiedergegeben. Die Messungen wurden so vorgenommen, daß der Druck in dem Ionisationsraum und in dem feldfreien Raume mit getrennten Manometern dauernd kontrolliert wurde; um alle Störungen durch etwaige Dämpfe zu beseitigen, wurde außerdem die Wandung des feldfreien Raumes direkt mit flüssiger Luft gekühlt. Unter Anwendung dieser Vorsichtsmaßregel ergab sich in der Tat, wie die Tabellen zeigen, ein sehr deutlicher Anstieg der $H_{1/2}$-Intensität mit dem Druck im feldfreien Raum. Der Umstand, daß wir früher diese Abhängigkeit nicht gefunden haben, lag offenbar daran, daß noch immer störende Dämpfe in der Apparatur waren.

Aus diesen Messungen geht deutlich hervor, daß die $H_{1/2}$-Ionen in der Tat ihren Ursprung den Zusammenstößen der H_2-Ionen mit Gasmolekülen im feldfreien Raume verdanken.

Tabelle 2. Wasserstoff.

$V_1 = 35$ Volt, $V_2 = 5$ Volt; Druck im Ionisationsraum $1{,}4 \cdot 10^{-3}$ mm.

Druck im feldfreien Raume 10^{-4} mm	$H^+_{1/2}$	H^+_1	H^+_2	H^+_3	$H^+_2 : H^+_{1/2}$
1,5	0,5	18	600	8	2000
14	2,5	8	250	7	100
Änderung 1 : 10					20 : 1

Tabelle 3. Höhere Drucke. Druck im Ionisationsraum $9 \cdot 10^{-3}$ mm.

Druck im feldfreien Raume 10^{-3} mm	$H^+_{1/2}$	H^+_1	H^+_2	H^+_3	$H^+_2 : H^+_{1/2}$
0,6	5	90	1200	180	240
9	6	4	20	35	3,3
Änderung 1 : 15					70 : 1

Tabelle 4. Druck im Ionisationsraum $1 . 10^{-3}$ mm.

Druck im feldfreien Raume 10^{-3} mm	$H^+_{1/2}$	H^+_1	H^+_2	H^+_3	$H^+_2 : H^+_{1/2}$
1	10	110	2000	400	200
10	9	6	30	35	3,3
Änderung 1 : 10					60 : 1

Wir haben schließlich analoge Messungen am Stickstoff ausgeführt. Es zeigte sich, daß in der Tat die Vermutung von Hogness und Lunn, daß die von Smyth gefundenen N^{++}-Ionen (die im magnetischen Spektrum an die Stelle eines Ions mit der scheinbaren Masse $N^+_{1/2}$ fallen) einfach geladene Stickstoffatomionen sind, die durch Zusammenstöße der Stickstoffmolekülionen im feldfreien Raume entstanden sind, zutrifft. Dies ergab sich daraus, daß diese Ionenart nicht erst bei 20 Volt entsteht, sondern bei derselben Elektronenenergie wie die N^+_2-Ionen (vgl. Fig. 7), und daß die relative Intensität dieser Ionen auch unabhängig von der Elektronenenergie ist. Ferner ergab sich noch, daß ihre Intensität mit dem Drucke im feldfreien Raume anstieg. Damit scheint die Natur dieser Ionenarten völlig geklärt zu sein (s. Tabelle 5).

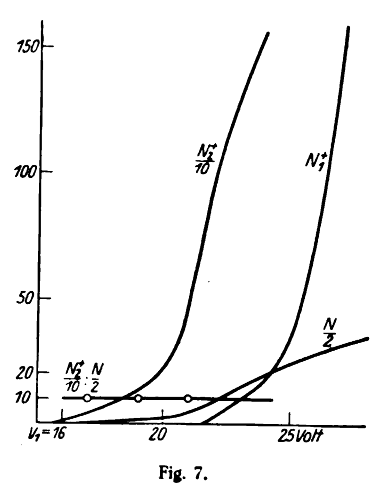


Fig. 7.

Tabelle 5. Stickstoff.
$V_1 = 32$ Volt. Druck im Ionisationsraum $7 . 10^{-3}$ mm.

Druck im feldfreien Raume 10^{-3} mm	$N^+_{1/2}$	N^+_1	N^+_2	$N^+_2 : N^+_{1/2}$
1,4	50	360	2000	50
2,4	50	300	450	9
3,6	30	140	180	6
7	23	50	23	1

Wir wollen noch darauf hinweisen, daß wir bei unseren Messungen im Wasserstoff beobachtet haben, daß die Intensitäten der verschiedenen Ionenarten stark vom Druck im mittleren Raume abhängen, und zwar wurde die Intensität der H^+_2-Ionen gegenüber der Intensität der H^+_1-Ionen

und H_3^+-Ionen immer am stärksten geschwächt. Dies hängt offenbar mit dem Zerfall des H_2^+-Ions in diesem Raume zusammen.

Zusammenfassung.

1. Es wird gezeigt, daß die H^+-Ionen schon bei derselben Ionisierungsspannung entstehen wie die H_2^+-Ionen, und daß ihr Intensitätsverhältnis angenähert unabhängig von der Elektronenenergie ist. Würde die Bildung des H^+-Ions durch thermischen Zerfall des H_2^+-Ions vor sich gehen, so erhielte man aus diesen Messungen einen zu kleinen Wert für die Ionisationswärme des Wasserstoffs. Diese Diskrepanz kann man vielleicht durch die Annahme erklären, daß die H^+-Ionen nicht durch einfachen thermischen Zerfall des H_2^+-Ions entstehen, sondern durch eine chemische Reaktion von H_2^+ im Gasraum, oder durch eine größere elektrische Beschleunigung dieser Ionen.

2. Es läßt sich bei Wasserstoff und Stickstoff keine primäre Atomionisation nachweisen.

3. Der Zerfall von Molekülionen infolge größerer kinetischer Energie der Ionen wird untersucht, die Ausbeute an Atomionen ist sehr gering, solange die kinetische Energie dieser Ionen nicht um ein Erhebliches die Dissoziationsenergie übertrifft.

4. Die Untersuchung der Ionen mit der scheinbaren Masse $H_{1/2}$ und $N_{1/2}$ zeigt, daß diese Ionenarten sicher durch Zerfall der entsprechenden Molekülionen nach Passieren des elektrischen Feldes entstehen.

Anmerkung bei der Korrektur: Über die im Abschnitt 1 unklar gebliebenen Punkte wird demnächst berichtet werden.

Zur Quantenmechanik der Richtungsentartung.

Von **J. R. Oppenheimer** in Göttingen.

(Eingegangen am 8. März 1927.)

Es wird gezeigt, daß man in der Quantenmechanik die Störungen entarteter Systeme ohne „Hilfsfelder" untersuchen kann. Die spontane Ausstrahlung solcher gestörten Systeme wird nach der Diracschen Theorie berechnet. Es ergeben sich als Spezialfälle die Heisenbergschen Polarisationsregeln für das Resonanzleuchten, die Skinnerschen für das Stoßleuchten, die Hanleschen für den Einfluß äußerer Felder. Die Theorie wird auf verschiedene Probleme des Stoßleuchtens angewandt; die anomale Polarisation der Quecksilberresonanzlinie wird als Resonanzeffekt gedeutet.

Es hat sich als möglich erwiesen, die übliche Beschreibung eines Atoms durch stationäre Zustände, Übergänge, Einsteinkoeffizienten usw. in die Quantenmechanik zu übertragen. So kann man das Verhalten eines Atoms einer Störung gegenüber immer noch durch die Änderung der Energiewerte und die erzeugten Übergangswahrscheinlichkeiten angeben. Aber diese „Wahrscheinlichkeiten" unterscheiden sich auf charakteristische Weise von den klassischen, da sie nicht mehr unbedingt voneinander unabhängig sind. Dies kommt z. B. in den Störungen eines entarteten Systems vor: Die Störung erzeugt bestimmte Übergänge, und im Laufe der Zeit kehrt das Atom zum Normalzustand durch spontane Ausstrahlung zurück; aber die entsprechenden „Übergangswahrscheinlichkeiten" dieses zweiten Prozesses müssen als gegenseitig voneinander abhängig betrachtet werden. Wir können daher Abweichungen von der alten Quantentheorie erwarten, und wir werden zeigen, daß diese gerade die erforderlichen sind, um eine hinreichende Theorie der Polarisation des Resonanzleuchtens und des Stoßleuchtens zu erzielen.

Von diesem Gesichtspunkt aus betrachtet, unterscheiden sich die entarteten Systeme darin, daß die Eigenfunktionen nicht durch die Angabe der nicht entarteten Quantenzahlen n_i allein bestimmt sind. Im allgemeinen werden wir zwar wissen, daß für ein gegebenes n_i alle Werte der entarteten Quantenzahlen σ gleichwahrscheinlich sind. Aber, wenn $\psi(n, \sigma)$ eine entsprechende Eigenfunktion ist, so ist dann

$$\sum_{\sigma'}^{N} a(\sigma\sigma')\, \psi(n, \sigma') \tag{1}$$

auch eine Eigenfunktion, wo die Summe über alle die N Zustände des Grundterms erstreckt ist und wo die N^2 Konstanten $a_{m m'}$ den $1/_2\, N(N+1)$-Bedingungen genügen:

$$\sum_{\sigma'}^{N} a_{\sigma \sigma'} a^*_{\sigma'' \sigma'} = \delta_{\sigma \sigma''}, \tag{2}$$

sonst aber unbestimmt sind. Für den Fall eines Atoms in der Abwesenheit äußerer Felder z. B. ist dies gleichbedeutend mit der klassischen Aussage, daß die Achse der Richtungsquantelung unbestimmt ist, da irgend eine Eigenfunktion eines entarteten Systems durch eine lineare Kombination der Eigenfunktionen für dieselbe Energie und für eine beliebige Stellung des Achsensystems dargestellt werden kann. Für ein Wasserstoffatom z. B. sind die Eigenfunktionen $c\, P_l^{(m)} (\cos \vartheta)\, \varepsilon^{i m \varphi}$, und man kann leicht zeigen, daß diese sich bei einer beliebigen Rotation in eine lineare Kombination der neuen $P_l^{(m)} (\cos \vartheta)\, \varepsilon^{i m \varphi}$ für dieselbe Haupt- und azimutale Quantenzahl umwandeln.

Wir können jetzt zwischen Störungen unterscheiden, je nachdem sie die Entartung aufheben oder nicht [z. B. Elektronenstoß, Licht] [1]). Man kann zeigen [2]), daß man im ersteren Falle die $a_{\sigma \sigma'}$ so wählen muß, daß die $1/_2\, N(N-1)$ Bedingungen des Verschwindens derjenigen Matrixkomponenten $E_{\sigma \sigma'}$ der Störungsenergie erfüllt sind, die den Übergängen zwischen Zuständen, die ursprünglich zu demselben Energiewert gehörten, entsprechen:

$$(1 - \delta_{\sigma \sigma'}) \sum_{\sigma''}^{N} \sum_{\sigma'''}^{N} a_{\sigma \sigma''} E_{\sigma'' \sigma'''} a^*_{\sigma' \sigma'''} = 0. \tag{2a}$$

Falls einige dieser Bedingungen identisch erfüllt sind, so ist die Entartung nicht völlig aufgehoben. Als Beispiel nehmen wir das Stern-Gerlach-Experiment; hier dürfen wir die Polarachse für die Molekeln, auch bevor sie in das magnetische Feld eingetreten sind, parallel der Feldrichtung wählen; dann genügen $a_{\sigma \sigma'} = \delta_{\sigma \sigma'}$ den Gleichungen (2) und (2a). Wir bemerken, daß die Wellengleichung für dieses Experiment in drei Gleichungen zerfällt: erstens eine für den zu der magnetischen Quantenzahl m konjugierten Winkel, zweitens eine für die übrigen atomaren Koordinaten

---

[1]) Die Energiewerte des gestörten Atoms sind in allen Näherungen die des ungestörten. M. Born, ZS. f. Phys. **38**, 803, 1926.

[2]) Vgl. die Behandlung des Starkeffekts nach der Methode der säkularen Störungen. E. Schrödinger, Ann. d. Phys. **80**, 437, 1926. Ferner M. Born, W. Heisenberg, P. Jordan, Quantenmechanik II, Kap. 3, § 2; ZS. f. Phys. **35**, 585, 1926.

und drittens eine für die translatorischen Koordinaten der Molekel. Die letzte lautet:

$$\varDelta \psi (x y z) + \frac{8 \pi^2 M}{h} \left[E_t - \frac{m e H}{4 \pi \mu} \right] \psi = 0,$$

wo E_t die ursprüngliche translatorische Energie, M die Molekülmasse, μ die Elektronenmasse und H das Feld bedeuten; sie zeigt, daß die Einstellungsenergie [1]) der Moleküle im Felde aus der translatorischen entnommen wird: die dem Felde parallel eingestellten Moleküle werden beschleunigt, die antiparallelen verlangsamt. Ferner, wenn ein zusätzliches, homogenes, magnetisches Feld vorhanden ist, so sind die zwei Strahlen nicht von gleicher Geschwindigkeit; das Verhältnis ist

$$\left(\frac{E_t + \varDelta E_m}{E_t - \varDelta E_m} \right)^{1/2},$$

wo E_t die translatorische Energie, $\varDelta E_m$ die Aufspaltungsenergie ist.

Wir betrachten jetzt Störungen, die die Entartungen nicht aufheben. Seien die stationären Zustände des Atoms $(n_1, n_2 \ldots; \sigma_1, \sigma_2 \ldots) = (n_i, \sigma_k) = (n, \sigma)$, die Energie $E = E(n_1, n_2 \ldots) = E(n)$ und die Anzahl der Zustände mit dem Termwert $E = E(n)$ gleich N. Ursprünglich dürfen wir annehmen, daß das Atom im Normalzustand (n^0) ist, und es wird mit gleicher Wahrscheinlichkeit in jedem der $N^{(0)}$ Zustände $(n^{(0)}, \sigma^{(0)})$ sich befinden. Die Eigenfunktion des ungestörten Atoms können wir, wenn wir mit $\psi(n, \sigma)$ die Eigenfunktionen für die Quantenzahlen n, σ in einem beliebigen Achsensystem bezeichnen, folgendermaßen schreiben:

$$\left.\begin{aligned} \psi^{(0)} &= \sum_{\sigma_i'}^{N^{(0)}} \varepsilon^{i \gamma_{\sigma' n^{(0)}}} \bar{\psi}(n^{(0)}, \sigma') \\ \bar{\psi}(n^{(0)}, \sigma') &= \sum_{\sigma_i}^{N^{(0)}} a(\sigma', \sigma; n^{(0)}) \psi(n^{(0)}, \sigma), \end{aligned}\right\} \quad (3)$$

wo die $a(\sigma', \sigma)$ der Bedingung (2) genügen. Es ist wichtig, zu bemerken, daß wir die Phasenkonstanten $\gamma_{\sigma n^{(0)}}$ nicht kennen und daß wir in unserem Endergebnis über sie werden mitteln müssen. Das hat aber mit der Entartung des Systems nichts zu tun; es ist der formale Ausdruck der Tatsache, daß die Geschichte (d. h. der zeitliche Verlauf der Hamiltonschen Funktion) für die verschiedenen Atome verschieden ist, und daß deshalb die Zeit für diese Atome nicht von einem gemeinsamen Nullpunkt

[1]) Für die klassische Besprechung dieses Experiments siehe A. Einstein und P. Ehrenfest, ZS. f. Phys. **11**, 31, 1922. Nach dem Mechanismus der Einstellung hat es aber hier keinen Sinn zu fragen, denn das System darf, auch bevor es in das Feld eingetreten ist, als eingestellt betrachtet werden.

aus gerechnet werden darf. Nun ist die Eigenfunktion (3) wegen der Willkürlichkeit der $a(\sigma, \sigma')$ nicht völlig bestimmt: Wir müssen also zeigen, daß trotz dieser Unbestimmtheit das Verhalten des Systems eindeutig festgelegt werden kann.

Die Eigenfunktion des gestörten Atoms ist durch

$$\psi^{(1)} = \sum_{n_i} \sum_{\sigma_i'}^{N} \bar{\omega}(n^{(0)}; n, \sigma') \bar{\psi}(n, \sigma') \tag{4}$$

gegeben, wo die $\bar{\omega}(n^{(0)}; n, \sigma)$ die Übergangswahrscheinlichkeitsamplituden $\psi^{(0)} \rightarrow \bar{\psi}(n, \sigma)$ sind. Diese Amplituden hängen natürlich von der Art der Störung ab und können aus der Störungsenergie abgeleitet worden sein. Diese Energie wird im allgemeinen von den dynamischen Koordinaten des störenden Systems und von denen des Atoms gleichzeitig abhängen. Ist z. B. das störende System ein Elektron, so wird sie von der Lage des Elektrons abhängen; ist es Strahlung, so hängt sie von der Intensität und den Phasen dieser Strahlung ab. Aber für jeden Übergang des störenden Systems ist diese Störungsenergie als Funktion der atomaren Koordinaten allein gegeben: die Matrixkomponente der Energie für den betreffenden Übergang des störenden Systems. Wir werden später zeigen, daß diese Übergänge voneinander unabhängig sind, und können uns daher auf die Betrachtung einer einzigen Funktion — etwa V — beschränken[1]. Dann wird

$$\bar{\omega}(n, \sigma) = \frac{-2\pi i}{h} \int d\tau\, \psi^{(0)} V \bar{\psi}^*(n, \sigma).$$

Nun können wir die Funktionen $\bar{\psi}(n, \sigma)$ einer Transformation (1) unterwerfen. Dabei transformieren sich auch die $\bar{\omega}(n, \sigma)$, aber sie transformieren sich kontragredient zu den $\bar{\psi}(n, \sigma)$, so daß $\psi^{(1)}$ bei der Transformation invariant bleibt:

$$\left.\begin{aligned}
&\sum_{\sigma_i'}^{N} \bar{\omega}(n^{(0)}; n, \sigma') \bar{\psi}(n, \sigma') \\
\rightarrow &\sum_{\sigma_i'}^{N} \sum_{\sigma_i}^{N} \sum_{\sigma_i''}^{N} \omega(n^0; n, \sigma)\, a^*(\sigma', \sigma; n)\, a(\sigma', \sigma''; n)\, \psi(n, \sigma'') \\
= &\sum_{\sigma_i}^{N} \omega(n^{(0)}; n, \sigma)\, \psi(n, \sigma)
\end{aligned}\right\} \tag{5}$$

nach (2). Dabei ist

$$\omega(n^{(0)}; n, \sigma) = \frac{-2\pi i}{h} \int d\tau\, \psi^{(0)} V \psi^*(n, \sigma) \tag{5a}$$

gesetzt.

[1]) Dabei ist V im allgemeinen ein Operator und eine Funktion der Zeit.

Setzen wir jetzt (5a), (5) und (3) in (4) ein, so erhalten wir

$$\psi^{(1)} = \sum_{n_i^{(1)}} \psi^{(1)}(n^{(1)})$$

$$= \sum_{n_i^{(1)}} \sum_{\sigma_i'}^{N^{(0)}} \sum_{\sigma_i^{(0)}}^{N^{(0)}} \sum_{\sigma_i^{(1)}}^{N^{(1)}} a(\sigma', \sigma^{(0)}; n^{(0)}) \varepsilon^{i\gamma_{\sigma n^{(0)}}} \omega(n^{(0)}, \sigma^{(0)}; n^{(1)}, \sigma^{(1)}) \psi(n^{(1)}, \sigma^{(1)}), \quad (6)$$

$\psi^{(1)}$ hängt also von den $a(\sigma, \sigma'; n^0)$, nicht aber von den $a(\sigma, \sigma'; n^{(1)}$ ab: Für gegebene Eigenfunktionen des Anfangssystems ist die gestörte Eigenfunktion eindeutig bestimmt: sie hängt nicht von der Wahl der Achse ab. Aber da auch die Phasen in $\psi^{(1)}$ durch die Angabe von $\psi^{(0)}$ völlig bestimmt sind, darf man nicht über sie unabhängig mitteln; es folgt daraus, daß die Übergänge (und daher auch die Strahlung) von den N Zuständen (n, σ) nicht als unabhängig betrachtet werden können.

Wir berechnen jetzt die Intensität der spontanen Strahlung von der Frequenz $\nu(n^{(1)}, n^{(2)})$, die dem Übergang $n_i^{(1)} \rightarrow n_i^{(2)}$ entspricht und die parallel einem beliebigen Vektor $\mathfrak{s}$ polarisiert ist. Sei $\mathfrak{M}$ der Vektor des elektrischen Moments des Atoms und sei $(\mathfrak{M} . \mathfrak{s}) = M_s$, dann wird[1]) diese Intensität

$$\left.\begin{aligned} I(\mathfrak{s}; n^{(1)}, n^{(2)}) &= \frac{16\pi^3 \nu^4 (n^{(1)}, n^{(2)})}{c^3} \sum_{\sigma_i''}^{N^{(2)}} \left| \int d\tau \, \psi^{(1)}(n^{(1)}) M_s \overline{\psi}^* (n^{(2)}, \sigma'') \right|^2, \\ \overline{\psi}(n^{(2)}, \sigma'') &= \sum_{\sigma_i'''}^{N^{(2)}} a(\sigma'', \sigma'''; n^{(2)}) \psi(n^{(2)}, \sigma'''). \end{aligned}\right\} \quad (7)$$

In I gehen jetzt $a(\sigma, \sigma'; n^{(2)}$ und die $a(\sigma, \sigma'; n^{(0)})$ ein. Mitteln wir aber über die unabhängigen Phasen $\gamma_{\sigma n^{(1)}}$, so wird mit (6) und (2)

$$\left.\begin{aligned} I(\mathfrak{s}; n^{(1)}, n^{(2)}) &= \frac{16\pi^3 \nu^4 (n^{(1)}, n^{(2)})}{c^3} \sum_{\sigma_i^{(0)}}^{N^{(0)}} \sum_{\sigma_i^{(2)}}^{N^{(2)}} |M_s(n^{(0)}, \sigma^{(0)}; n^{(2)}, \sigma^{(2)})|^2, \\ M_s(n^{(0)}, \sigma^{(0)}; n^{(2)}, \sigma^{(2)}) &= \sum_{\sigma_i^{(1)}}^{N^{(1)}} \omega(n^0, \sigma^0; n^{(1)}, \sigma^{(1)}) \int d\tau \, \psi(n^{(1)}, \sigma^{(1)}) M_s \psi^*(n^{(2)}, \sigma^{(2)}). \end{aligned}\right\} \quad (8)$$

Das ist jetzt von den a unabhängig. Daß man, um zu bestimmten Ergebnissen zu gelangen, die unbekannten Phasen einführen und dann wegmitteln muß, wird wohl daher rühren, daß in der heutigen Theorie die Zeit immer als Parameter und nicht als dynamische Koordinate behandelt

[1]) P. Dirac, Proc. Roy. Soc. **114**, A, 243, 1927.

wird. In dem Falle, wo für eine bestimmte Wahl dieses Systems alle ω verschwinden, außer einem, kann man offenbar für diese Wahl die Strahlung klassisch — mit unabhängigen Wahrscheinlichkeiten — berechnen.

Die Formel (8) gibt die Strahlung für einen einzigen Übergang des störenden Systems an, und die gesamte Strahlung wird durch Summieren bzw. Integrieren über alle solche Übergänge erhalten. Daß es berechtigt ist, diese Übergänge als voneinander unabhängig zu betrachten, zeigt man analytisch auf dieselbe Weise, wie wir die Unabhängigkeit der Übergänge von $(n^{(1)})$ nach den $N^{(2)}$ Zuständen $(n^{(2)}, \sigma^{(2)})$ bestätigt haben. Falls das störende System ein Elektronenstrahl ist, so bedeutet diese Unabhängigkeit physikalisch, daß die Übergänge, die durch die verschiedenen möglichen Ablenkungen des Elektrons verursacht sind, nicht untereinander gekoppelt sind. Das muß so sein, da man, indem man sich eines genügend schwachen Strahles bedient und genügend viele Experimente macht, prinzipiell eine Korrelation zwischen der Ablenkung des Elektrons und dem durch das Atom emittierten Licht finden kann.

In der Ableitung von (8) haben wir angenommen, daß die unregelmäßigen kleinen Felder, die immer vorhanden sind, zu vernachlässigen und daß die Übergänge zwischen den verschiedenen $n_i^{(1)}$-Niveaus unabhängig waren. Um dies zu rechtfertigen, müssen wir die spontane Ausstrahlung etwas näher betrachten; dies wird uns auch eine Erklärung der bekannten Effekte der äußeren Felder auf die Polarisation des Resonanz- und Stoßleuchtens liefern.

Wir können uns wieder auf einen einzigen Übergang des störenden Systems beschränken, und daher auch auf ein einziges Wertsystem der $n_i^{(1)}$. Der Einfachheit halber dürfen wir ferner annehmen, daß dieser Zustand der erste angeregte Zustand des Atoms ist; dann können wir alle spontanen Übergänge vernachlässigen, außer denen zum Normalzustand $n^{(0)}$. Nach den vorhergehenden Betrachtungen können wir auch den Normalzustand als einfach voraussetzen ($N^{(0)} = 1$); seine Energie sei $E^{(0)} = h\nu_0$. Wir nehmen dann an, daß ein kleines Feld vorhanden ist, das die Entartung des Systems aufhebt, indem es die $N^{(1)} = N$ Zustände $(n^{(1)}, \sigma^{(1)})$ aufspaltet; ihre Energien seien $E(n_i^{(1)}, \sigma_i^{(1)}) = h\nu_\sigma$. Endlich dürfen wir die spontanen Übergänge zwischen den Zuständen $(n^{(1)}, \sigma^{(1)})$ vernachlässigen wegen des Faktors $(\Delta\nu)^3$ in den Einstein-A-Koeffizienten. Nun darf man $\psi^{(1)}(n, \sigma)$ als Produkt einer Zeitfunktion und einer Funktion der Koordinaten x_j des Atoms schreiben:

$$\psi(n, \sigma) = b_\sigma(t)\, u(n, \sigma; x_j).$$

Dann ist $b_\sigma(t)$ die Wahrscheinlichkeitsamplitude dafür, daß zur Zeit t das Atom im (n, σ) Zustand ist, und daß es nicht gestrahlt hat. Nun wird im Laufe der Zeit das Atom zum Grundzustand zurückkehren; sei $b_{\nu\mathfrak{s}}(t)$ die Amplitude dafür, daß zur Zeit t das Atom im Normalzustand ist und daß es ein Quant der Frequenz ν und Polarisation $\mathfrak{s}$ ausgestrahlt hat. Die Größen b können als Funktionen der atomaren Quantenzahlen, der Zeit, und der Anzahlen $Z_{\nu\mathfrak{s}}$ der Quanten der Frequenz ν und Polarisation $\mathfrak{s}$ aufgefaßt werden:

$$b_\sigma(t) = b\,(n^{(1)}, \sigma;\, t;\, 0, 0 \ldots 0),$$
$$b_{\nu\mathfrak{s}}(t) = b\,(n^{(0)};\, t;\, 0, 0 \ldots 0;\, Z_{\nu\mathfrak{s}} = 1 \ldots 0 \ldots 0).$$

Nach Dirac genügen die b den Differentialgleichungen [l. c. Gleichung (18)]

$$\frac{2\pi i}{h}\,\dot{b}\,(n, \sigma;\, t;\, Z_{\nu_1\mathfrak{s}_1}, Z_{\nu_2\mathfrak{s}_2} \ldots) \tag{9}$$
$$= \sum F\,(n, \sigma, Z_{\nu_1\mathfrak{s}_1}, Z_{\nu_2\mathfrak{s}_2} \ldots;\, n', \sigma', Z'_{\nu_1\mathfrak{s}_1}, Z'_{\nu_2\mathfrak{s}_2} \ldots)\, b\,(n', \sigma';\, t;\, Z'_{\nu_1\mathfrak{s}_1}, Z'_{\nu_2\mathfrak{s}_2} \ldots),$$

wo die Summe Σ über alle stationären Zustände des Atoms und alle Zustände $\nu, \mathfrak{s}$ der Strahlung zu erstrecken ist, und wo F die Hamiltonsche Funktion des Gesamtsystems ist. Nun verschwinden alle Komponenten von F für $(n, n') \neq (n^{(1)}, n^{(0)})$ und ferner alle Diagonalglieder für $n = n^{(1)}$, $Z_{\nu\mathfrak{s}} \neq 0$ und endlich alle für $\Sigma Z > 1$. Die übrigen Komponenten sind:

$$F(n^{(1)}, \sigma;\, 0, 0 \ldots 0 \ldots 0;\, n^{(1)}, \sigma';\, 0, 0 \ldots 0 \ldots 0) = \delta_{\sigma\sigma'}\, h\nu_\sigma,$$
$$F(n^{(0)};\, 0, 0 \ldots Z_{\nu\mathfrak{s}} = 1 \ldots 0;\, n^{(0)};\, 0, 0 \ldots Z_{\nu\mathfrak{s}} = 1 \ldots 0) = h\,(\nu_0 + \nu),$$
$$F(n^{(1)}, \sigma;\, 0, 0 \ldots 0 \ldots 0;\, n^{(0)};\, 0, 0 \ldots Z_{\nu\mathfrak{s}} = 1 \ldots 0, 0)$$
$$= F^*(n^{(0)};\, 0, 0 \ldots Z_{\nu\mathfrak{s}} = 1 \ldots 0, 0;\, n^{(1)}, \sigma;\, 0, 0 \ldots 0 \ldots 0) = l\,\dot{M}_\mathfrak{s}\,(n^{(1)}\sigma;\, n^{(0)})$$

wo

$$\dot{M}_\mathfrak{s}\,(n^{(1)}, \sigma;\, n^{(0)}) = \int d\tau\, u\,(n^{(1)}, \sigma)\, \dot{M}_\mathfrak{s}\, u^*\,(n^{(0)}),$$

und wo

$$l = \frac{1}{c}\left(\frac{h\nu}{\pi c\, q_{\nu\mathfrak{s}}}\right)^{1/2}$$

ist, wo $q_{\nu\mathfrak{s}}$ die Anzahl der Zustände der Strahlung im Bereich $d\mathfrak{s}\, d\nu$ ist. Das Fehlen des Faktors $\sqrt{2}$ gegenüber Dirac rührt daher, daß wir die Richtungen der Ausstrahlung nicht angeben, die Polarisation dagegen mit dem Vektor $\mathfrak{s}$ beschreiben. Wir führen jetzt, um die Gleichungen von q zu befreien,

$$\xi_\sigma = b_\sigma\, e^{2\pi i \nu_\sigma t},$$
$$\xi_{\nu\mathfrak{s}} = b_{\nu\mathfrak{s}}\, q_{\nu\mathfrak{s}}^{1/2}\, e^{2\pi i (\nu_0 + \nu) t}$$

ein. Dabei ist $|\xi_{\nu\vartheta}(t)|^2 d\nu d\vartheta$ die Wahrscheinlichkeit dafür, daß zur Zeit t das Atom im Normalzustand ist, und daß ein Quant im Bereich $d\nu d\vartheta$ ausgestrahlt worden ist. Dann nimmt (9) die einfache Form an

$$\left.\begin{aligned} i\dot{\xi}_\sigma &= \int d\vartheta \int d\nu\, g\, \dot{M}_\vartheta(n^{(1)}, \sigma^{(1)}; n^{(0)})\, \xi_{\nu\vartheta}\, e^{-2\pi i t(\nu+\nu_0-\nu_\sigma)}, \\ i\dot{\xi}_{\nu\vartheta} &= \sum_{\sigma_i^{(1)}}^{N} \dot{M}_\vartheta^*(n^{(1)}, \sigma^{(1)}; n^{(0)})\, g\, \xi_\sigma\, e^{2\pi i t(\nu+\nu_0-\nu_\sigma)}. \end{aligned}\right\} \quad (10)$$

Setzt man für g seinen berechneten Wert $\frac{2}{c}\left(\frac{\pi\nu}{hc}\right)^{1/2}$ ein, so sieht man, daß die Integrale nach ν nicht konvergieren. In den meisten Fällen sind sie aber halbkonvergent, und man kann ν durch seinen Wert an der Resonanzstelle $(\nu_\sigma - \nu_0)$ ersetzen. Da man immer ν durch einen von $(\nu_\sigma - \nu_0)$ nur wenig abweichenden Mittelwert ersetzen kann, und da der Punkt für die folgenden Betrachtungen nicht sehr wesentlich ist, werden wir g durch $g_\sigma = \frac{2}{c}\left(\frac{\pi(\nu_\sigma - \nu_0)}{hc}\right)^{1/2}$ gleich in (10) ersetzen[1]).

Diese Gleichungen lösen wir durch den Ansatz

$$\xi_\sigma = \sum_{\varkappa=0}^{N} p_{\sigma\varkappa}\, \varepsilon^{\alpha_{\sigma\varkappa} t} \quad (11)$$

für die Anfangsbedingungen

$$\xi_\sigma(0) = \sum_\varkappa p_{\sigma\varkappa} = \varepsilon^{i\gamma_{n^{(0)}}}\, \omega(n^{(0)}; n^{(1)}, \sigma^{(1)}); \quad \sigma = 1, 2 \ldots N, \quad (12a)$$

$$\xi_{\nu\vartheta}(0) = 0. \quad (12b)$$

Die N^2 Größen $\alpha_{\sigma\varkappa}$ sind durch die $N(N-1) + N$ Gleichungen gegeben:

$$[\alpha_{\sigma\varkappa} - \alpha_{\sigma'\varkappa} + 2\pi i(\nu_{\sigma'} - \nu_\sigma)]\, \mu_{\sigma\sigma'} = 0; \quad \left.\begin{aligned} \sigma' &= 1, 2 \ldots N, \\ \sigma' &\neq \sigma, \\ \varkappa &= 1, 2 \ldots N, \end{aligned}\right\} \quad (13a)$$

$$\left.\begin{aligned} &|\mu_{\sigma\sigma'} + \delta_{\sigma\sigma'}\, \alpha_{\sigma\varkappa}| = 0; \quad \varkappa = 1, 2 \ldots N, \\ &\mu_{\sigma\sigma'} = \frac{1}{2}\, g_\sigma g_{\sigma'} \int d\vartheta\, \dot{M}_\vartheta(n^{(0)}; n^{(1)}, \sigma)\, \dot{M}_\vartheta^*(n^{(0)}; n^{(1)}, \sigma'). \end{aligned}\right\} \quad (13b)$$

Die $p_{\sigma\varkappa}$ sind durch die N Gleichungen (12a) und durch die $N(N-1)$ Gleichungen

$$\sum_{\sigma_i'}^{N} [\mu_{\sigma\sigma'} + \delta_{\sigma\sigma'}\, \alpha_{\sigma\varkappa}]\, p_{\sigma'\varkappa} = 0; \quad \left.\begin{aligned} \sigma &= 1, 2 \ldots N-1, \\ \varkappa &= 1, 2 \ldots N \end{aligned}\right\} \quad (14)$$

gegeben.

[1]) Für eine kurze Besprechung der hier betonten Schwierigkeiten siehe P. Dirac, Proc. Roy. Soc. (im Erscheinen).

Wir bemerken, daß, falls für irgend ein σ alle die $(1 - \delta_{\sigma\sigma'})\,\mu_{\sigma\sigma'}$ verschwinden, (11) die einfache Form

$$\xi_\sigma = \xi_\sigma(0)\,\varepsilon^{-{}^1/_2 A_\sigma t}; \quad A_\sigma = 2\,\mu_{\sigma\sigma} \tag{15}$$

annimmt, wo A der Einsteinkoeffizient für $(n^{(1)}, \sigma) \rightarrow n^{(0)}$ ist. Ferner, wenn die Terme ν_σ weit auseinander rücken, nähern sich die $\xi_\sigma(t)$ der Form

$$\xi_\sigma(0)\,\varepsilon^{-{}^1/_2 A_\sigma t + i\beta_\sigma t}; \quad \mathfrak{J}(\beta_\sigma) = 0,$$

d. h. die Kopplung zwischen den Zuständen verschwindet. Falls endlich das Feld verschwindet, so wird $\alpha_{0\varkappa} = \alpha_\varkappa$ eine Wurzel der säkularen Gleichung

$$|\mu_{\sigma\sigma'} + \delta_{\sigma\sigma'}\,\alpha_\varkappa| = 0. \tag{16}$$

Man kann leicht bestätigen, daß in diesem Falle die $\alpha_\varkappa$ reell und negativ für reelle $\mu_{\sigma\sigma'}$ sind.

Wir werden jetzt die Ausstrahlung für den Fall $\mu_{\sigma\sigma'} \neq 0$ und für ein nicht verschwindendes Feld untersuchen; zu diesem Zwecke wird es bequem sein, $N = 2$ zu setzen, so daß wir die Lösung (14) explizit hinschreiben können. Damit werden wir den Starkeffekt erster Ordnung für die P-Terme quantitativ behandeln können. Hier wird:

$$\left.\begin{aligned}
\alpha_{j2} &= \frac{1}{2}\,\{-\mu_{11} - \mu_{22} + 2\,\mu_j' + \Delta_j\},\\
\alpha_{j2} &= \frac{1}{2}\,\{-\mu_{11} - \mu_{22} - 2\,\mu_j' + \Delta_j\},\\
\Delta_1 &= -\Delta_2 = 2\pi i\,(\nu_1 - \nu_2),\\
\mu_j' &= +\sqrt{(\mu_{22} - \mu_{11})^2 + 2\,\Delta_j\,(\mu_{22} - \mu_{11}) + \Delta_j^2 + 4\,\mu_{12}\,\mu_{21}}.
\end{aligned}\right\} \tag{17}$$

Ferner für $\mu_{12} = \mu_{21}$:

$$\left.\begin{aligned}
p_{11} &= -\frac{1}{2\,\mu_1'}\,\{(\mu_{11} + \alpha_{12})\,\xi_1(0) + \mu_{12}\,\xi_2(0)\},\\
p_{12} &= \frac{1}{2\,\mu_1'}\,\{(\mu_{11} + \alpha_{11})\,\xi_1(0) + \mu_{12}\,\xi_2(0)\},\\
p_{21} &= \frac{1}{2\,\mu_1'}\,\{(\mu_{11} + \alpha_{11})\,\xi_2(0) - \mu_{12}\,\xi_1(0)\},\\
p_{22} &= -\frac{1}{2\,\mu_1'}\,\{(\mu_{11} + \alpha_{12})\,\xi_2(0) - \mu_{12}\,\xi_1(0)\}.
\end{aligned}\right\} \tag{18}$$

Aus (10) und (12b) können wir $\Xi_s = \int d\nu\, \xi_{\nu s}^{(\infty)} \xi_{\nu s}^{*(\infty)}$ berechnen, d. h. die Gesamtwahrscheinlichkeit, daß Licht von der Polarisation s während der Rückkehr des Systems in den Normalzustand ausgestrahlt worden ist[1]:

$$\left.\begin{aligned} \Xi_s &= \sum_{i,j}^{N} \frac{-\tau_i \tau_j^*}{\alpha_i + \alpha_j^*}, \\ \alpha_j &= \alpha_{\sigma j} + 2\pi i (\nu_0 - \nu_\sigma)^{2}), \\ \tau_j &= \sum_{\sigma}^{N} g_\sigma\, p_{\sigma j}\, \dot{M}_s (n^{(0)};\, n^{(1)}, \sigma). \end{aligned}\right\} \quad (19)$$

Für den Fall, daß die $(1 - \delta_{\sigma\sigma'})\, \mu_{\sigma\sigma'}$ alle verschwinden, nimmt (19) die einfachere Form an:

$$\left.\begin{aligned} \Xi_s &= \sum_{i,j}^{N} \frac{(\mu_{ii} + \mu_{jj})(\overline{\tau}_i \overline{\tau}_j^* + \overline{\tau}_i^* \overline{\tau}_j) + 2\Delta_{ij}(\overline{\tau}_i \overline{\tau}_j^* - \overline{\tau}_i^* \overline{\tau}_j)}{(\mu_{ii} + \mu_{jj})^2 + |\Delta_{ij}|^2}, \\ \overline{\tau}_j &= g_j\, \dot{M}_s (n^{(0)};\, n^{(1)}, j), \\ \Delta_{ij} &= 2\pi i (\nu_i - \nu_j). \end{aligned}\right\} \quad (20)$$

Diese letzte Form zeigt in klarer Weise, wie das wachsende Feld die Kopplung der Emission von den verschiedenen Zuständen (σ) zerstört.

Die Formel (8) liefert eine Rechtfertigung der Theorie von Heisenberg[3]) über die Polarisation der Resonanzstrahlung. Denn, wie wir gesagt haben, falls wir das Achsensystem (und daher auch die Eigenfunktionen) so wählen, daß für gegebene $n_i^{(0)}$, $\sigma_i^{(0)}$ und $n_i^{(1)}$ nur ein ω von Null verschieden ist, so können die Übergänge von dem Zustand $(\sigma_i^{(1)})$ klassisch — d. h. als unabhängige Übergänge — berechnet werden. Für linear polarisiertes Licht z. B. können wir leicht ein solches System angeben, da, wenn die Polarachse des Systems parallel zu dem elektrischen Vektor des Lichtes liegt, nur die Übergänge, die die magnetische Quantenzahl unverändert lassen, stattfinden werden. Wenn daher keine weitere

[1]) Dieses betrifft einen einzigen Zeitpunkt der ursprünglichen Störung. Für die ganze Störung müßte man $\xi_{\nu s}(\infty)$ über die Zeit der Störung integrieren. Die Verteilung der Strahlung über ν und σ bleibt aber dabei ungeändert.

[2]) Vgl. (13a).

[3]) W. Heisenberg, ZS. f. Phys. **31**, 617, 1925; ferner J. H. van Vleck, Proc. Nat. Acad. **11**, 612, 1925. Die Berechtigung der Heisenbergschen Regeln ist auf Grund der klassischen Quantentheorie von L. Nordheim versucht worden. Das Ergebnis war jedoch nicht in jeder Hinsicht befriedigend: L. Nordheim, ZS. f. Phys. **33**, 729, 1925. Herrn Nordheim bin ich für interessante Besprechungen zu bestem Dank verpflichtet.



Entartung vorhanden ist, so wird die Heisenbergsche Regel gelten. Aber wir bemerken, daß sie nur dann gilt: bestrahlte man atomaren Wasserstoff mit der ersten Balmerlinie, so würde die Ausstrahlung nicht durch diese Regel berechenbar sein. Ähnliche Betrachtungen können für zirkular polarisiertes Licht durchgeführt werden.

Ein Fall, der experimentell ziemlich gründlich untersucht worden ist[1]), ist der, wo die ursprüngliche Störung durch einen gerichteten Elektronenstrahl erfolgt. Wir haben gezeigt, daß das durch die verschiedenen möglichen Ablenkungen der Elektronen erzeugte Licht unabhängig behandelt werden kann. Dann können wir eine einfache, der Heisenbergschen analoge Regel angeben, die immer dann gilt, wenn das atomare System nicht in k und j entartet ist. Das Elektron möge die Anfangsgeschwindigkeit $\mathfrak{v}_1$ und die Endgeschwindigkeit $\mathfrak{v}_2$ haben; dann darf die Polarisation der emittierten Strahlung klassisch, d. h. mit unabhängigen Wahrscheinlichkeiten berechnet werden, indem man das System als durch ein magnetisches Feld parallel dem Vektor $\varDelta\mathfrak{v} = \mathfrak{v}_1 - \mathfrak{v}_2$ richtungsgequantelt betrachtet und das Elektron durch eine polarisierte Lichtwelle mit elektrischem Vektor in derselben Richtung ersetzt. Zunächst werden wir einen Beweis dieser Aussage skizzieren, und sie dann auf einige einfache Fälle anwenden.

Der Einfachheit halber vernachlässigen wir zunächst den Elektroneneigendrehimpuls und untersuchen nur nachträglich die dadurch erzeugte Abänderung unserer Ergebnisse. Seien R, Θ, Φ die Koordinaten des freien Elektrons in dem oben definierten Koordinatensystem, d. h. $\Theta = 0$ für den Radiusvektor parallel zu $\varDelta\mathfrak{v}$. Seien ferner $\varphi_1 \dots \varphi_u$ die Azimute der atomaren Elektronen um $\varDelta v$, $p_1 \dots p_u$ die konjugierten Impulse. In der potentiellen Energie des ungestörten Systems werden dann nur die Differenzen $\varphi_i - \varphi_j$ eingehen. Führen wir also

$$\varphi = \frac{1}{u} \sum \varphi_i, \varphi_j' = \frac{1}{2} (\varphi_j - \varphi_1), \; P = \sum p_i; p_j = p_j - p_1$$

als neue Variabeln ein, so können wir von der Schrödingerfunktion des Atoms eine Funktion $\varepsilon^{im\varphi}$ von φ allein abspalten; der andere Faktor hängt nicht von φ ab. Für gegebene andere Quantenzahlen n_i stellt dann φ das Azimut des Atoms um $\varDelta v$, und m die Komponente des Dreh-

[1]) W. Kossel und Gerthsen, Ann. d. Phys. **77**, 273, 1925; A. Ellett, P. Foote und F. Mohler, Phys. Rev. **27**, 31, 1926; H. Skinner, Proc. Roy. Soc. (A) **112**, 642, 1926; B. Quarder, ZS. f. Phys., im Erscheinen.



impulses in dieser Richtung dar. Dann ist die Amplitude $\omega\,(n_i^{(0)}, m^{(0)}; n_i^{(1)}, m^{(1)})$ proportional dem Ausdruck[1])

$$\int_0^{2\pi}\int_0^{\pi} d\Theta \sin\Theta\, d\Phi\, V(n_i^{(0)}, m^{(0)}; n_i^{(1)}, m^{(1)};: R, \Theta, \Phi)\, \varepsilon^{iKR\cos\Theta}, \tag{21}$$

wo K eine durch den Ablenkungswinkel bestimmte Konstante[2]) und V die entsprechende Matrixkomponente der Störungsenergie des Elektrons und des Atoms ist. Diese Störungsenergie wird im allgemeinen eine sehr komplizierte Funktion der atomaren Koordinaten sein; aber nachdem wir sie über alle diese Koordinaten, außer φ, integriert haben, wird sie eine Funktion F von R, Θ und $\cos\gamma$ allein, wo $\gamma = \varphi - \Phi$ ist. Sei nun

$$F(\gamma, R, \Theta) = \sum_{l=0}^{\infty} c_l(R, \Theta) \cos l\gamma,$$

dann wird

$$\left.\begin{aligned} &V(n_i^{(0)}, m^{(0)}; n_i^{(1)}, m^{(1)}; R, \Theta, \Phi) \\ &= \sum_l \frac{c_l}{\pi} \int d\varphi\, \{\cos l\Phi \cos l\varphi + \sin l\Phi \sin l\varphi\}\, e^{i\varphi(m^{(0)} - m^{(1)})} \\ &= c_{m_{(1)} m_{(0)}}(R, \Theta)\, e^{i\Phi(m^{(1)} - m^{(0)})}. \end{aligned}\right\} \tag{22}$$

Aus (21) und (22) folgt das Verschwinden aller durch das Elektron erzeugten ω, außer denen für $m^{(0)} = m^{(1)}$; und das rechtfertigt die oben angegebene Regel.

Dieses Ergebnis kann man unmittelbar auf Stoßionisation durch geladene Teilchen anwenden; im allgemeinen ist die Berechnung der $c_l(R)$ sehr verwickelt, aber für die härteren δ-Teilchen, die durch schnelle α-Teilchen aus leichten Atomen losgerissen werden, kann man zeigen, daß die Verteilung der δ-Teilchen gleichmäßig über alle Winkel wird[3]).

---

[1]) M. Born, Göttinger Nachrichten 1926, S. 146. — Herrn Prof. Born bin ich für die Gelegenheit, diese Arbeit vor ihrem Erscheinen sehen zu dürfen, zu Dank verpflichtet.

[2]) $K^2 = \frac{4\pi^2 m}{h^2}(r_1^2 + r_2^2 - 2 r_1 r_2 \cos\delta)$, wo δ den Ablenkungswinkel, m die Elektronenmasse bedeutet.

[3]) Dies Ergebnis wurde unter Vernachlässigung der relativistischen Mechanik erhalten. Man findet für diesen Grenzfall, daß die Verteilung der δ-Teilchen durch $(1 - 2\lambda^{-1} \Delta\lambda \cos\vartheta \ldots)$ gegeben ist, wo der Polarabstand ϑ im oben definierten Koordinatensystem gemessen wird, und wo $\Delta\lambda = \left(\frac{1}{\lambda_1} - \frac{1}{\lambda_2}\right)^{-1}$ ist, wo λ, λ_1, λ_2 die de Broglieschen Wellenlängen des δ-Teilchens bzw. des ankommenden α-Teilchens bzw. des auslaufenden α-Teilchens sind. Für die analoge photoelektrische Rechnung und die Matrixkomponenten siehe G. Wentzel, ZS. f. Phys. **40**, 574, 1926, und R. Oppenheimer, ebenda **41**, 268, 1927.

Dieses Resultat könnte experimentell geprüft werden, indem man die Teilchen in einem Gas bei niedrigem Drucke zählt.

Wenn v_2 klein ist — d. h. das Elektron nur die nötige Anregungsenergie hat —, so liegt die Polarachse des oben eingeführten Systems für alle Ablenkungen zu dem Elektronenstrahl parallel. So erhalten wir in diesem Falle das Skinnersche Ergebnis, daß die Komponente des Drehimpulses des Atoms parallel dem Strahl sich nicht ändern kann. Die Polarisation für ein gegebenes v_1 hängt also von der Verteilung der Vektoren $\Delta \mathfrak{v}$ ab. In einfachen Fällen kann man diese Verteilung berechnen, aber einige Ergebnisse können wir geometrisch und ohne auf die Einzelheiten einzugehen einsehen: Wenn die Anfangsenergie des Elektrons nicht mehr als zweimal so groß wie die Anregungsenergie (ΔE) ist, so muß die Polarisation in demselben Sinne wie bei der Anregungsspannung sein, was auch das Ablenkungsspektrum der Elektronen sein mag. Ferner, für sehr große Anfangsgeschwindigkeiten werden die $\Delta \mathfrak{v}$ fast alle zu dem Strahl senkrecht liegen. Denn wenn wir mit δ den Ablenkungswinkel des Elektrons bezeichnen, so ist die senkrechte Komponente $(\perp)$ von $\Delta \mathfrak{v}$ gleich $v_2 \sin \delta$, die parallele Komponente $(\;)$ dagegen[1] $|\mathfrak{v}_1 - \mathfrak{v}_2| \cos \delta \simeq \frac{2 \Delta E}{m (v_1 + v_2)} \cos \delta$. Aber für große Geschwindigkeiten wird δ außer für einen sehr kleinen Bruchteil der Stöße sehr klein sein; deshalb

$$\frac{(\perp)}{(\;)} \simeq \frac{m v_2^2}{\Delta E} \delta.$$

Es wird daher plausibel, daß die Polarisation aller Linien für hohe Geschwindigkeiten sich umkehrt[2]). Das können wir bestätigen, indem wir die Rechnung für einen einfachen Fall durchführen. Sei ein Wasserstoffatom ursprünglich im Normalzustand, und sei es durch Elektronenstoß zum ($n = 2$, $k = 1$)-Zustand angeregt. Die relative Wahrscheinlichkeit einer Ablenkung zwischen δ und $\delta + d\delta$ ist dann[3])

$$\omega^2(\delta)\, d\delta$$
$$= \sin \delta\, d\delta \left\{ (v_1^2 + v_2^2 - 2 v_1 v_2 \cos \delta)(v_0^2 + v_1^2 + v_2^2 - 2 v_1 v_2 \cos \delta)^6 \right\}^{-1}, \quad (23)$$

---

1) Für kleine Ablenkungswinkel.

2) B. Quarder findet für große v_1 eine Gesamtpolarisation senkrecht zu dem Elektronenstrahl. Das ist jedoch wegen der Kaskadensprünge schwer verständlich. Vgl. B. Quarder, l. c.

3) M. Born, l. c. Formel (29).

wo $v_0 = \frac{3\pi e^2}{h}$ und e die Elektronenladung ist. Der Mittelwert des Quadrats des Sinus des Winkels zwischen $\Delta\mathfrak{v}$ und der Richtung des Elektronenstrahls ist dann

$$P_\perp = v_1^2 \left\{\int \omega^2(\delta)\, d\delta\right\}^{-1} \left\{\int \frac{\omega^2(\delta) \sin^2\delta\, d\delta}{v_1^2 + v_2^2 - 2 v_1 v_2 \cos\delta}\right\}.$$

Man kann dann leicht beweisen, daß im Grenzfall $\frac{m v_2^2}{\Delta E} \to \infty$, $P_\perp \to 1$. Die senkrechte Komponente wächst nur sehr langsam mit der Geschwindigkeit an; ihr Verhältnis zur parallelen Komponente wächst wie $\left(\frac{8}{5} \ln \frac{v_1}{v_0}\right)$ für große v_1 an. Wenn $\omega^2(\delta)$ wesentlich steiler von $\delta = 0$ abfiele wie in (23), so würde die Umkehrung der Polarisation nicht zustande kommen. Man kann aber einsehen, daß $\omega(\delta)$ im allgemeinen ungefähr die Form (23) hat. Es ist nicht möglich, eine allgemein gültige Formel für die Änderung der Polarisation mit der Geschwindigkeit der Elektronen anzugeben. Aber aus dem oben Gesagten geht hervor, daß die Polarisation für eine Geschwindigkeit $v_1 > 2\sqrt{\frac{\Delta E}{m}}$ verschwinden muß.

Bevor wir die Modifikationen untersuchen, die durch den Elektronenmagnete verursacht werden, dürfen wir vielleicht einige Beispiele der Anwendung von (19) und (20) zur Berechnung der Wirkung äußerer Felder auf die Polarisation angeben. Es ist klar, daß, mit Ausnahme von Wasserstoff, wo das Abschirmungsdublett zusammenfällt, diese Effekte unabhängig davon sein werden, ob das Licht durch Elektronenstoß oder durch Strahlung erzeugt worden ist.

a) Ein einfaches Beispiel ist folgendes: Polarisiertes Licht regt ein normales „klassisches"[1]) Wasserstoffatom an, das sich in einem Magnetfeld $\mathfrak{H}$ befindet, das in der Richtung γ mit dem elektrischen Vektor $\mathfrak{E}$ des Lichtes liegt. Zu berechnen ist die Intensitätsverteilung der spontanen ersten Lymanlinie, die dem Vektor $\mathfrak{s}$ parallel polarisiert ist. Sei s der Polarabstand von $\mathfrak{s}$, ϱ der Winkel zwischen seiner Projektion auf eine Ebene senkrecht zur $(\mathfrak{E}, \mathfrak{H})$-Ebene und dieser letzten Ebene. Die μ_{ij} bilden eine Diagonalmatrix, und wir können daher (15) gebrauchen. Setzen wir

$$A = 2\mu_{11} = 2\mu_{22} = 2\mu_{33}$$

[1]) D. h. ohne Magnetelektron.

gleich dem Einsteinkoeffizienten, so erhalten wir aus (20) für die relative Intensität des parallel zu dem Vektor $\mathfrak{s}$ polarisierten Lichtes

$$\left.\begin{aligned} &\cos^2\gamma\cos^2 s + \frac{1}{2}\sin^2\gamma\sin^2 s + \frac{1}{2}\,\frac{\sin 2\gamma\sin 2s\left(A^2\cos\varrho + \frac{eH}{2m}\sin\varrho\right)}{A^2 + \frac{e^2}{4m^2}\cdot H^2} \\ &\qquad + \frac{1}{2}\,\frac{\sin^2\gamma\sin^2 s\left(A^2\cos 2\varrho + \frac{eHA}{m}\sin 2\varrho\right)}{A^2 + \frac{e^2}{m^2}\cdot H}\,. \end{aligned}\right\} \quad (24)$$

So bewirkt ein Feld parallel dem elektrischen Vektor des Lichtes ($\cos\gamma = 1$) keine Störung der Polarisation. Ein senkrechtes Feld dagegen reduziert, falls man senkrecht zu $\mathfrak{H}$ und senkrecht zu $\mathfrak{E}$ ($\varrho = 0$) beobachtet, die Intensität auf ihren Halbwert; falls man parallel $\mathfrak{H}$, senkrecht $\mathfrak{E}$ ($s = \pi/2$) beobachtet, so bewirkt das Feld außer der Depolarisation auch noch eine Rotation der Polarisationsebene um einen Winkel λ, der durch

$$\operatorname{tang} 2\lambda = \frac{eH}{mA}$$

gegeben ist. Das ist aber gerade die Formel, die Hanle[2]) aus der Oszillatorentheorie abgeleitet hat; (24) gibt natürlich auch die Effekte im schrägen Felde und mit schräger Beobachtung an. Die Polarisation der betreffenden ersten Lymanlinie sollte durch ein Feld von 70 Gauß um 15^0 gedreht werden.

b) Als zweites Beispiel betrachten wir den Einfluß eines elektrischen Feldes auf dieselbe, dieses Mal aber durch Elektronenstoß angeregte Lymanlinie. Wir nehmen an, daß die Elektronen gerichtet sind und daß sie ungefähr die Anregungsenergie ursprünglich besitzen. Wir wählen die Polarachse dem Felde $\mathfrak{F}$ parallel und messen φ und ϱ von der $(\mathfrak{F}, \mathfrak{v}_1)$-Ebene; dann haben wir die Eigenfunktionen nach der Integrabilitätsbedingung (2a) zu wählen. Sie sind

$$\left.\begin{aligned} \psi_1 &= \frac{b}{\sqrt{2}}\, e^{-\frac{r}{2a}}\left[\frac{r}{2a}(1 - \cos\vartheta) - 1\right], \\ \psi_2 &= \frac{b}{\sqrt{2}}\, e^{-\frac{r}{2a}}\left[\frac{r}{2a}(1 + \cos\vartheta) - 1\right], \\ \psi_3 &= b\, e^{-\frac{r}{2a}}\left[\frac{r}{2a}\sin\vartheta\cos\varphi\right], \\ \psi_4 &= b\, e^{-\frac{r}{2a}}\left[\frac{r}{2a}\sin\vartheta\sin\varphi\right], \end{aligned}\right\} \quad (25)$$

mit $b = (8\pi a^3)^{-1/2}$ und $a = \frac{h^2}{4\pi^2 m e^2}$. Die entsprechenden ω sind [1]):

$$\left.\begin{aligned}
\omega_1 &= \omega_0\left[-\frac{i}{\sqrt{6}} - \frac{1}{\sqrt{2}}\cos\gamma\right],\\
\omega_2 &= \omega_0\left[-\frac{i}{\sqrt{6}} + \frac{1}{\sqrt{2}}\cos\gamma\right],\\
\omega_3 &= \omega_0 \sin\gamma,\\
\omega_4 &= 0.
\end{aligned}\right\} \tag{26}$$

Die p-Matrix ist wegen

$$p_{13} = p_{31} = p_{32} = p_{23} = p_{4j} = 0$$

reduzierbar. Setzen wir

$$\mu_{11} = \mu_{22} = -\mu_{12} = -\mu_{21} = \tfrac{1}{2}\mu_{33} = \mu;$$

$$\delta = \frac{3\pi i e a F}{2h}; \quad \mu' = +\sqrt{\mu^2 + \delta^2},$$

so wird mit (13a), (13b) und (14)

$$\left.\begin{aligned}
\alpha_{11} &= -\mu + \mu' - \delta; & p_{11} &= \frac{\omega_0}{2\mu'}\left\{-\frac{\alpha_{12}\, i}{\sqrt{6}} - \frac{\alpha_{21}}{\sqrt{2}}\cos\gamma\right\},\\
\alpha_{12} &= -\mu - \mu' - \delta; & p_{12} &= \frac{\omega_0}{2\mu'}\left\{\frac{\alpha_{11}\, i}{\sqrt{6}} + \frac{\alpha_{22}}{\sqrt{2}}\cos\gamma\right\},\\
\alpha_{21} &= -\mu + \mu' + \delta; & p_{21} &= \frac{\omega_0}{2\mu'}\left\{-\frac{\alpha_{22}\, i}{\sqrt{6}} + \frac{\alpha_{11}}{\sqrt{2}}\cos\gamma\right\},\\
\alpha_{22} &= -\mu - \mu' + \delta; & p_{22} &= \frac{\omega_0}{2\mu'}\left\{\frac{\alpha_{21}\, i}{\sqrt{6}} - \frac{\alpha_{12}}{\sqrt{2}}\cos\gamma\right\},\\
\alpha_{33} &= -2\mu; & p_{33} &= \omega_0 \sin\gamma;
\end{aligned}\right\} \tag{27}$$

---

[1]) Man setze in M. Born, l. c. Gleichungen (17), (25), 27)

$$k_1 \sim 0, \quad a k_0 = \frac{\sqrt{3}}{2}, \quad \alpha_1 = \gamma, \quad \beta_1 = 0.$$

Dann sieht man, daß die Anregungsamplituden π_1, π_2, π_3, π_4 für $u_{04}^{(1)}$, $u_{03}^{(1)}$, $u_{01}^{(1)}$ $u_{02}^{(1)}$ sich wie $\sin\gamma$, $\cos\gamma$, $\frac{-i}{\sqrt{3}}$, 0 verhalten. Andererseits ist $\omega_1 = \frac{1}{\sqrt{2}}(-\pi_2 + \pi_3)$, $\omega_2 = -\frac{1}{\sqrt{2}}(\pi_2 + \pi_3)$, $\omega_3 = \pi_1$, $\omega_4 = \pi_4$. Daraus folgt (25).

ferner mit (19), (25) und (27)

$$\tau_1 = -\omega_0 \sqrt{\frac{3\mu}{4\pi}} \left\{\left(1 - \frac{\mu}{\mu'}\right) \cos s \cos \gamma + \frac{i\delta}{\mu'\sqrt{3}} \cos s\right\},$$

$$\tau_2 = \omega_0 \sqrt{\frac{3\mu}{4\pi}} \left\{\left(1 - \frac{\mu}{\mu'}\right) \cos s \cos \gamma + \frac{i\delta}{\mu'\sqrt{3}} \cos s\right\},$$

$$\tau_3 = \omega_0 \sqrt{\frac{3\mu}{4\pi}} \sin \gamma \sin s \cos \varrho.$$

Für die Strahlung parallel zu $\mathfrak{s}$ polarisiert wird für $\delta \neq 0$

$$\Xi_s = \frac{3\omega_0^2}{4\pi} \{\cos^2 \gamma \cos^2 s + \sin^2 \gamma \sin^2 s \cos^2 \varrho\}$$

$$+ \frac{\omega_0^2}{4\pi} \{\cos^2 s\} + \frac{3\omega_0^2}{\pi} \frac{1}{8 - \delta^2} \{\sin 2\gamma \sin 2s \cos \varrho\} \qquad (28)$$

und für $\delta = 0$

$$\Xi_s = \frac{3\omega_0^2}{4\pi} \cos^2 (\mathfrak{s} \,.\, \mathfrak{v}_1).$$

Vernachlässigt man das zweite Glied in (28) (d. h. betrachtet man Resonanzleuchten statt Stoßleuchten), so sieht man, daß in diesem Falle nur ein schräges Feld eine Depolarisation oder Drehung der Polarisationsebene verursachen kann, im Gegensatz zu den Beobachtungen von Hanle[1]) an dem Starkeffekt zweiter Ordnung bei Natrium. Man sieht ferner, daß ein Drittel der Strahlung eine Polarisation hat, die von der Anregung unabhängig ist. Wir haben hier anscheinend ein Versagen des Prinzips der spektroskopischen Stabilität, das folgendermaßen zu erklären ist: Für verschwindendes Feld fällt der metastabile Teil der angeregten Eigenfunktion nicht exponentiell ab — die Strahlung ist gerade die, die man beobachten würde, falls nur der $k = 1$-Zustand angeregt wäre. Wenn man jetzt ein kleines Feld anlegt, so kehrt der metastabile Zustand langsam (mit einer Abklingungskonstante, die gleich der Frequenzaufspaltung ist) in den Normalzustand zurück: seine Metastabilität wird zerstört. Aber die Lebensdauer wächst unbegrenzt an, wenn das Feld verschwindet. Experimentell würde man bei „Abwesenheit" eines äußeren Feldes den zweiten Term in (28) als unpolarisierte Strahlung

[1]) W. Hanle, ZS. f. Phys. **35**, 346, 1926.

beobachten; ein Feld parallel dem Elektronenstrahl würde die Polarisation steigern, ein senkrechtes sie vermindern. Hier haben wir einen Fall, wo der Einfluß eines elektrischen Feldes anders ist, je nachdem die Linie durch polarisiertes Licht oder durch Elektronenstoß angeregt ist, da im ersteren Falle der zweite Term in (28) nicht vorhanden sein würde.

In diesen Überlegungen haben wir den Drehimpuls der Elektronen in dem atomaren System und des stoßenden Elektrons vernachlässigt. Die atomaren Elektronenmagnete ändern natürlich die Emissionsmöglichkeiten, aber sie ändern nichts Wesentliches in den früheren Betrachtungen: die Strahlung, die durch einen Stoß erzeugt wird, ist im allgemeinen dieselbe, welche durch eine Lichtwelle mit elektrischem Vektor parallel zu dem antisymmetrischen Geschwindigkeitsvektor $\Delta \mathfrak{v}$ erzeugt wird, und kann klassisch — d. h. mit unabhängigen Wahrscheinlichkeiten — berechnet werden, indem man die Polarachse für das atomare System parallel $\mathfrak{E}$ legt. Es sollte betont werden, daß die Strahlung quantenmechanisch — d. h. mit interferierenden Wahrscheinlichkeiten — in allen Fällen prinzipiell berechnet werden kann[1]). Nehmen wir jetzt z. B. den Fall der D-Linien, wo die Matrixkomponenten des elektrischen Moments quantenmechanisch ausgerechnet worden sind[2]). Wir haben oben gezeigt, daß die Störungsenergie nur von der Komponente des elektrischen Moments parallel dem antisymmetrischen Geschwindigkeitsvektor abhängt; die Theorie sagte dann voraus, daß nur Übergänge stattfinden, wo diese Komponente des Bahndrehimpulses sich nicht ändert. Aus der Arbeit von Heisenberg und Jordan entnehmen wir, daß in der neuen Theorie diese Komponente des Moments und daher auch die Störungsfunktion selbst nur nicht verschwindende Matrixkomponenten hat für die Übergänge, wo diese Komponente des Gesamtdrehimpulses konstant bleibt. Dieses zeigt wieder die Berechtigung der Skinnerschen Annahme.

Zunächst möchte es scheinen, daß der Drehimpuls des stoßenden Elektrons keinen merklichen Einfluß haben könnte, da erstens die betreffenden Störungsglieder außerordentlich klein sind, und da zweitens man erwarten könnte, daß der Drehimpuls mit dem Bahnimpuls des stoßenden Elektrons selbst gekoppelt sein würde. Skinner hat aber

[1]) Das gilt auch, natürlich, für allgemeine Störungen: z. B. elliptisch polarisiertes Licht.

[2]) W. Heisenberg und P. Jordan, ZS. f. Phys. 37, 263, 1926; vgl. insbesondere Gleichung (30).

vermutet, daß dieser Drehimpuls die anomale Polarisation der Quecksilberresonanzlinie (und die geringe Polarisation einiger anderer Linien) erklären könnte. Es scheint festgestellt zu sein, daß diese Polarisation weder einem Kaskadensprung aus dem $2\,^3S_1$-Niveau[1]), noch zerstreuter Strahlung zuzuschreiben ist[2]); und die Polarisation ist für Spannungen gemessen worden[3]), wo sie nach den vorhergehenden Betrachtungen denselben Sinn haben muß, wie für die Anregungsspannung selbst. Wir müssen also mit Skinner schließen, daß die klassische Theorie diesen Effekt nicht zu erklären vermag. Um uns einer nicht ganz genauen Schreibweise zu bedienen, können wir sagen, daß das stoßende Elektron die Richtung seines Drehimpulses während des Stoßes ändern müßte. Nun entsprechen die Anregungen der anomalen Linien in allen Fällen Interkombinationsübergängen, und man wird vermuten, daß es daher nicht berechtigt ist, die Störung des stoßenden Elektrons gegenüber der Kopplung zwischen dem atomaren Elektronendrehimpulsvektor und dem atomaren Bahnimpulsvektor als klein zu betrachten. Wir können das etwas anders formulieren: die Wahrscheinlichkeit einer „Vertauschung" des stoßenden Elektrons mit einem atomaren Elektron ist nicht zu vernachlässigen gegenüber der Wahrscheinlichkeit eines Interkombinationsübergangs im Atom. Wir müßten also den Eigendrehimpuls des stoßenden Elektrons mit dem atomaren Eigendrehimpuls als gekoppelt betrachten[4]). Dann würden Übergänge, bei denen der Betrag des gesamten Eigendrehimpulsvektors sich änderte, nur selten vorkommen. Das bedeutet aber, daß für die betreffenden Anregungen der Drehimpuls des stoßenden Elektrons sich „umdrehen" muß. Es ist dann nicht schwer zu sehen, daß man auf diese Weise die kleine senkrechte Polarisation der Resonanzlinie erklären kann, da in erster Näherung die Bahnimpulse der atomaren und des stoßenden Elektrons bzw. der Eigenimpulse dieser Elektronen untereinander gekoppelt sind. Nur nachträglich ist der Gesamtimpuls mit dem Gesamteigendrehimpuls gekoppelt. Man hat also zunächst den Stoß ohne Berücksichtigung der Eigenimpulse auszurechnen, und findet, wie oben gezeigt, daß der Bahnimpuls senkrecht auf $\Delta \mathfrak{v}$ liegen muß. Dieser muß dann mit dem Eigenimpulsvektor so gekoppelt sein, daß der Gesamtdrehimpuls der des betreffenden Terms ist. Nach dieser Theorie sollten die von ^3S-Termen ausgehenden Linien fast unpolarisiert sein,

---

1) A. Ellett, P. Foote, F. Mohler, l. c.
2) H. Skinner, l. c.
3) B. Quarder, ZS. f. Phys., l. c.
4) Vgl. W. Heisenberg, ZS. f. Phys. **41**, 251, 1927.

die von ^3D-Termen ausgehenden dagegen fast ihre „berechnete“ Polarisation haben. Das stimmt auch mit den Experimenten überein. Nach dieser Theorie würde ferner ein Wasserstoffion trotz eines Eigendrehimpulses eine normal polarisierte Resonanzlinie erregen. Aber wenn auch diese Erklärung schon prinzipiell als befriedigend anzusehen sein sollte, so würde sie zu ihrer Bestätigung doch einer viel eingehenderen Untersuchung bedürfen.

Herrn Prof. M. Born bin ich für seine fördernde Besprechung herzlich dankbar.

Göttingen, Institut für theoretische Physik.

Eigenwertprobleme bei Differentialgleichungen mit absatzweise konstanten Koeffizienten. I.

Von **M. J. O. Strutt** in Delft (Holland).

Mit 2 Abbildungen. (Eingegangen am 1. April 1927.)

Es wird eine Methode angegeben, die erlaubt, die Eigenwerte bei Differentialgleichungen mit absatzweise konstanten Koeffizienten durch Betrachtung einer Determinante exakt zu ermitteln. Die Methode wird angewandt auf die Transversalschwingungen einer Saite, sowie auf die Torsionsschwingungen und Transversalschwingungen eines Stabes.

Der Gedanke, ein schwingendes Kontinuum zu betrachten als den Grenzwert eines schwingenden Systems mit sehr vielen Freiheitsgraden ist aus der Integralgleichungstheorie geläufig [1]). Dieser Gedanke ist es, der die Veranlassung zu den unten folgenden Betrachtungen gab.

Es sei eine homogene Differentialgleichung n-ter Ordnung vorgelegt:

$$\sum_{0}^{n} f_k \cdot \frac{d y^{(k)}}{d x^k} = 0. \tag{1}$$

Die Koeffizienten f_k sollten absatzweise konstante, also z. B. treppenförmig abgestufte Funktionen von x sein.

Im Grenzfall, wenn die f_k stetige Funktionen sind, existieren eben unendlich viele solcher Absätze.

Die Absätze der einzelnen f_k werden sich im allgemeinen überdecken. In einem vorgegebenen Grundgebiet (a, b) können wir aber stets eine Anzahl von Intervallen ermitteln, derart, daß in jedem dieser Intervalle sämtliche f_k konstant sind. Es seien nun m solcher Intervalle vorhanden.

Eine oder mehrere der Größen f_k enthalte noch einen Parameter λ.

Jede Lösung y von (1) können wir zusammengesetzt denken aus n Fundamentallösungen:

$$y_1 \quad y_2 \quad y_3 \cdot \cdot \cdot \cdot \cdot y_n,$$

dergestalt, daß

$$y = \sum_{1}^{n} {}^k \gamma_k \cdot y_k \tag{2}$$

---

[1]) Vgl. R. von Mises, Differential- und Integralgleichungen, S. 404, 1925.

ist, wobei die γ_k Zahlenkoeffizienten bedeuten. Damit (2) eine allgemeine Lösung von (1) darstellt, müssen die Fundamentallösungen der Bedingung:

$$\begin{vmatrix} y_1 & y_2 \cdots\cdots y_n \\ y_1' & y_2' \cdots\cdots y_n' \\ y_1'' & y_2'' \cdots\cdots y_n'' \\ \cdots\cdots & \cdots\cdots\cdots \\ \cdots\cdots & \cdots\cdots\cdots \\ y_1^{(n-1)} & y_2^{(n-1)} \quad y_n^{(n-1)} \end{vmatrix} \neq 0$$

genügen.

In einem der früher konstruierten m Intervalle haben die f_k die Werte $a_0, a_1, a_2, \ldots a_k, \ldots a_n$. Dann ist das Fundamentallösungssystem in diesem Intervall leicht anzugeben. Es wird bekanntlich gebildet von

$$y_k = e^{r_k \cdot x},$$

wobei r_k die n Wurzeln der sogenannten charakteristischen Gleichung:

$$r^n a_n + r^{n-1} a_{n-1} + \cdots r a_1 + a_0 = 0$$

darstellen. Denken wir uns in jedem der m Intervalle ein solches Lösungssystem aufgestellt, dann setzt sich die Gesamtlösung in dem Grundgebiet (a, b) aus den m Intervallösungen zusammen, wobei die Regel zu beachten ist, daß jede Intervallösung außerhalb des betreffenden Intervalls verschwinden soll, d. h. lediglich in dem betreffenden Intervall gilt. Die Gesamtlösung enthält nach dem Vorhergehenden $m \cdot n$ Konstanten.

Zu der Bestimmung dieser Konstanten stehen uns zunächst n homogene Bedingungen zur Verfügung, denen die Gesamtlösung an den Enden des Grundgebietes unterworfen ist. Die fehlenden $n \cdot (m - 1)$ Bedingungen werden durch die nachfolgende Betrachtung geliefert.

Wir fassen eine Stelle x ins Auge, die sich an der Grenze zwischen zwei der Intervalle m befinde und denken uns an der Stelle x die Variable y nebst ihren ersten $n - 1$ Ableitungen gegeben. Dann sagt die Gleichung (1) aus, daß an dieser Stelle die n-te Ableitung von y einen Sprung erleidet. Insbesondere sagt aber die Gleichung (1) aus, daß die n-te Ableitung von y endlich bleibt. Hieraus geht hervor, daß y selber nebst den ersten $n - 1$ Ableitungen an der Stelle x stetig ist. Diese Stetigkeitsbedingung liefert an jeder Intervallgrenze n Bedingungen. Da im ganzen $m - 1$ solcher Intervallscheiden da sind, ergeben sich also $n(m - 1)$ Bedingungen für die $n \cdot m$ Koeffizienten.

Zusammen mit den n Bedingungen an den Gebietsenden haben wir somit $n \cdot m$ Bedingungen für die $n \cdot m$ Koeffizienten.

Nehmen wir, wie oben bereits bemerkt wurde, an, daß ein homogenes Randwertproblem vorliegt, so daß die n Randbedingungen an den Gebietsenden homogen sind, so sind sämtliche $n \cdot m$ Gleichungen für die Lösungskonstanten homogen. Damit dieses homogene Gleichungssystem eine Lösung hat, muß die Determinante, gebildet aus den Faktoren, mit denen die $m \cdot n$ Lösungskonstanten in dem obengenannten System von $m \cdot n$ Gleichungen multipliziert sind, verschwinden. Diese Determinante hat $m \cdot n$ Zeilen und Spalten. Ihre Glieder enthalten den bereits früher genannten, in den Größen f_k vorkommenden Parameter λ. Wir haben also eine, im allgemeinen transzendente Gleichung für λ erhalten, aus der die Eigenwerte des Problems hervorgehen.

Die Schwingungsform erhält man, wenn man die Eigenwerte in die Fundamentallösungen für jedes Intervall einsetzt. Das Verfahren soll nun an einigen Beispielen näher beleuchtet werden.

Wir wenden zunächst das Verfahren an auf den Fall einer unhomogenen schwingenden Saite.

Die Differentialgleichung einer solchen Saite lautet [1])

$$\frac{\partial}{\partial x}\left(p \cdot \frac{\partial y}{\partial x}\right) = \varrho \cdot \frac{\partial^2 y}{\partial t^2}, \tag{3}$$

wobei

$p =$ Spannung,

$\varrho =$ Saitenmasse in der Längeneinheit.

Wir nehmen nun p konstant an und betrachten lediglich den Fall veränderlicher Saitenmasse. Die Gleichung (3) vereinfacht sich sodann zu

$$\frac{\partial^2 y}{\partial x^2} = a^2 \frac{\partial^2 y}{\partial t^2},$$

wobei

$$a = \sqrt{\frac{\varrho}{p}}$$

ist. Setzt man

$$y = Z(x) \cdot \sin \lambda t,$$

so erhält man für Z die Gleichung

$$\frac{d^2 Z}{d x^2} + a^2 \lambda^2 Z = 0. \tag{4}$$

[1]) Courant-Hilbert, Methoden der mathematischen Physik I, S. 237, 1924.

Wir wollen nun die Saitenmasse derart verteilt denken, daß gilt

für: $0 \leqq x \leqq \frac{l}{2} \quad a_1; \quad \varrho_1,$

für: $\frac{l}{2} \leqq x \leqq l \quad a_2; \quad \varrho_2,$

wobei l die ganze Saitenlänge darstellt, und fragen nach den Eigenschwingungen einer solchen Saite.

Numerieren wir die zwei Intervalle mit wachsendem x mit I und II, dann sind die Fundamentallösungen von Gleichung (4)

im Intervall I: $\sin \lambda a_1 x, \quad \cos \lambda a_1 x,$

im Intervall II: $\sin \lambda a_2 x, \quad \cos \lambda a_2 x.$

Die Lösung der Gleichung (4) lautet somit

$$\text{für} \quad 0 \leqq x \leqq \frac{l}{2}: \qquad y = A_1 \sin \lambda a_1 x + A_2 \cos \lambda a_1 x,$$

$$\text{für} \quad \frac{l}{2} \leqq x \leqq l: \qquad y = A_3 \sin \lambda a_2 x + A_4 \cos \lambda a_2 x.$$

Die Rand- und Stetigkeitsgleichungen ergeben:

$$\left.\begin{aligned}
0 &= A_1 \sin \lambda a_1 \frac{l}{2} + A_2 \cos \lambda a_1 \frac{l}{2} - A_3 \sin \lambda a_2 \frac{l}{2} \\
&\qquad - A_4 \cos \lambda a_2 \frac{l}{2}, \\
0 &= A_1 \lambda a_1 \cos \lambda a_1 \frac{l}{2} - A_2 \lambda a_1 \sin \lambda a_1 \frac{l}{2} - A_3 \lambda a_2 \cos \lambda a_2 \frac{l}{2} \\
&\qquad + A_4 \lambda a_2 \sin \lambda a_2 \frac{l}{2}, \\
0 &= A_2, \\
0 &= A_3 \sin \lambda a_2 l \\
&\qquad + A_4 \cos \lambda a_2 l.
\end{aligned}\right\} \qquad (5)$$

Die Eigenwerte gehen hervor aus dem Verschwinden der aus den Koeffizienten von A_1, A_2, A_3 und A_4 gebildeten Determinante, welche im vorliegenden Falle vier Zeilen und Spalten hat ($m \,.\, n$).

Man erhält

$$\begin{vmatrix} \sin\lambda a_1\frac{l}{2} & \cos\lambda a_1\frac{l}{2} & -\sin\lambda a_2\frac{l}{2} & -\cos\lambda a_2\frac{l}{2}, \\ \lambda a_1\cos\lambda a_1\frac{l}{2} & -\lambda a_1\sin\lambda a_1\frac{l}{2} & -\lambda a_2\cos\lambda a_2\frac{l}{2} & \lambda a_2\sin\lambda a_2\frac{l}{2}, \\ 0 & 1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & \sin\lambda a_2 l & \cos\lambda a_2 l \end{vmatrix} = 0,$$

oder:

$$\begin{vmatrix} \sin\lambda a_2 l & \cos\lambda a_2 l & 0 \\ -\lambda a_2\cos\lambda a_2\frac{l}{2} & \lambda a_2\sin\lambda a_2\frac{l}{2} & \lambda a_1\cos\lambda a_1\frac{l}{2} \\ -\sin\lambda a_2\frac{l}{2} & -\cos\lambda a_2\frac{l}{2} & \sin\lambda a_1\frac{l}{2} \end{vmatrix} = 0. \quad (6)$$

Wir betrachten nun zunächst den Fall, daß a_2 wenig von a_1 verschieden ist, z. B.

$$\varrho_2 = 1{,}1\,\varrho_1,$$
$$a_2 = 1{,}05\,a_1.$$

In diesem Falle kann man die Eigenwerte annäherungsweise mittels eines Verfahrens von Rayleigh [1]) erhalten.

Wenn $\varrho_2 = \varrho_1$ ist, lauten die Eigenwerte des Problems

$$\lambda = \frac{\pi}{a_1 l}; \quad \frac{2\pi}{a_1 l}; \quad \frac{3\pi}{a_1 l} \ldots$$

Die Eigenwerte des gestörten Systems lauten [2])

$$\lambda_n = \frac{n\pi}{a_1 l}\cdot\left[1 + \frac{2}{l\cdot\varrho_1}\cdot\int_{l/2}^{l} 0{,}1\,\varrho_1\sin^2\frac{n\pi}{l}x\,dx\right]^{-1/2} = \frac{n\pi}{1{,}025\,a_1 l}. \quad (7)$$

Für den ersten Eigenwert erhält man also $\lambda_1 a_1 l = \frac{\pi}{1{,}025} = 3{,}062.$

Im selben Falle ergibt die Determinantengleichung (6) als ersten Eigenwert

$$\lambda_1 a_1 l = 3{,}041.$$

Der Unterschied von etwa 0,7 % mit dem nach Rayleigh errechneten Wert ist dem Umstand zuzuschreiben, daß bei der Ableitung der Gleichung (7) die höheren Potenzen der Störung vernachlässigt wurden, während die Störung $(0{,}1\cdot\varrho_1)$ doch schon beträchtlich ist.

---

[1]) Lord Rayleigh, Theory of Sound. 2nd Ed., Vol. I, S. 115, 1894.
[2]) Courant-Hilbert, Methoden der math. Physik, I, S. 242, 1924.

Es soll noch bemerkt werden, daß sich nach Gleichung (7) ergibt, daß die Eigenwerte bei kleiner Störung im vorliegenden Falle harmonisch bleiben, d. h. ganzzahlige Vielfache des ersten Eigenwertes darstellen, während die exakte Determinantengleichung (6) ergibt, daß die Eigenwerte nicht harmonisch sind. So erhält man für die ersten Eigenwerte im oben behandelten Falle

$$\lambda_1 = 3{,}041 \cdot \frac{1}{a_1 l}; \quad \lambda_2 = 6{,}132 \cdot \frac{1}{a_1 l}; \quad \lambda_3 = 9{,}160 \cdot \frac{1}{a_1 l}.$$

Wir betrachten nun noch die Wurzelwerte der Gleichung für einen anderen Fall.

Es soll gelten

$$\text{für} \quad 0 \leqq x \leqq \frac{l}{2}: \qquad a_1, \qquad \varrho_1,$$

$$\text{für} \quad \frac{l}{2} \leqq x \leqq l: \quad a_2 = 2\,a_1, \quad \varrho_2 = 4\,\varrho_1.$$

Für die Wurzeln der Determinantengleichung (6) erhält man nun [1])

$$\lambda\, a_1 l = 1{,}894; \quad 2\pi; \quad 4\pi; \quad 4\pi + 1{,}894; \quad 6\pi; \quad 8\pi; \ldots$$

Wäre die nämliche Masse gleichmäßig über die ganze Saitenlänge verteilt gewesen, so wäre der erste Eigenwert geworden

$$\lambda_1\, a_1\, l = 1{,}975.$$

Bei der vorliegenden Massenverteilung wird also der erste Eigenwert mehr herabgedrückt. Bemerkenswert ist, daß die Eigenwerte teilweise harmonisch werden, was den besonders symmetrischen Verhältnissen zuzuschreiben sein dürfte.

Schließlich interessiert uns noch die Lage der Knotenpunkte. Diese ist aus der Fig. 1 zu ersehen, in der die Schwingungsform für einige der Eigenschwingungen gezeichnet worden ist.

In der Figur sieht man besonders anschaulich einige Sätze betreffs der Knotenpunkte der Eigenfunktionen eines Sturm-Liouvilleschen Problems [2]), so z. B., daß die Knotenpunkte der Eigenfunktionen bei Vergrößerung der Ordnung ständig nach links rücken.

Als zweites Beispiel behandeln wir die Torsionsschwingungen eines Stabes.

---

1) Bei der Berechnung erwiesen sich nützlich: Keichi Hayashi, Fünfstellige Tafeln der Kreis- und Hyperbelfunktionen mit den natürlichen Zahlen als Argument, 1921.

2) Courant-Hilbert, l. c. S. 366 und 367.

Ein kreisrunder Stab führt Torsionsschwingungen aus nach der Gleichung

$$\frac{\partial^2 \varphi}{\partial x^2} = \frac{\mu}{G} \cdot \frac{\partial^2 \varphi}{\partial t^2}, \tag{8}$$

wobei φ = Verdrehungswinkel, μ = Massendichte, G = Torsionsmodul.

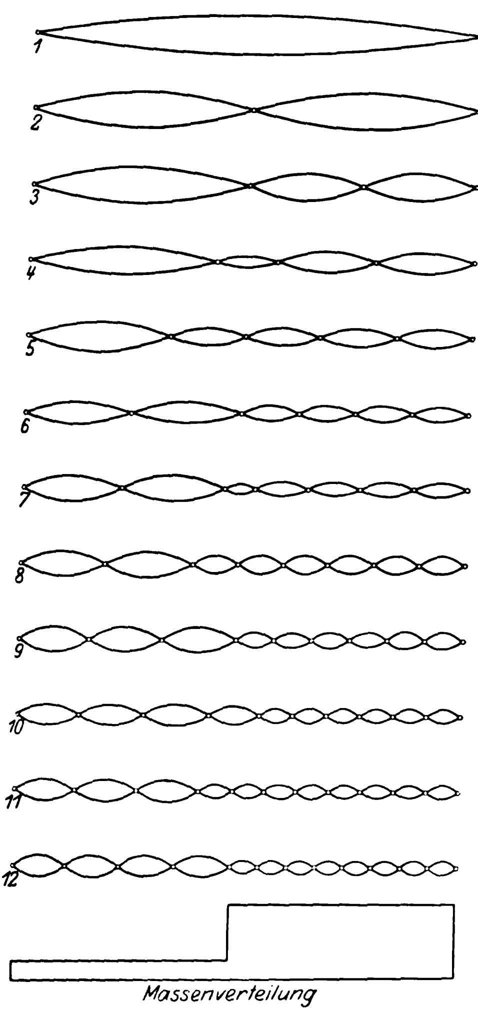


Fig. 1. Eigenschwingungen einer unhomogenen Saite.

Besteht nun der Stab aus etwa zwei Stücken von verschiedenem Material, so können die gleichen Überlegungen angewandt werden wie

oben für die Saite, sofern die Randbedingungen lauten. daß die Stabenden befestigt sind.

Verhält sich etwa der Wert des Quotienten μ/G in den zwei Stabteilen wie 1 : 4, während die Länge jedes Teiles die halbe Stablänge beträgt, so kann man die Lage der Schwingungsknoten und -bäuche der Fig. 1 entnehmen.

Weiter betrachten wir noch die Transversalschwingungen eines Stabes.

Ein unhomogener Stab schwingt nach der Differentialgleichung:

$$\varrho \cdot q(x) \cdot \frac{\partial^2 y}{\partial t^2} + E \cdot \frac{\partial^2}{\partial x^2}\left(J(x) \cdot \frac{\partial^2 y}{\partial x^2}\right) = 0, \tag{9}$$

wobei:

$$\begin{aligned} \varrho &= \text{Massendichte}, \\ q(x) &= \text{Querschnitt}, \\ E &= \text{Elastizitätsmodul}, \\ J(x) &= \text{äquatoriales Trägheitsmoment}. \end{aligned}$$

Nehmen wir nun an, daß $q(x)$ über die ganze Stablänge stufenweise konstant bleibt, so ist auch $J(x)$ eine absatzweise konstante Funktion von x, und zwar mit den gleichen Intervallen wie $q(x)$.

Wir setzen

$$y = z \,.\, \sin \lambda^2 t,$$

wodurch für z die Differentialgleichung entsteht

$$\frac{d^4 z}{d x^4} = \lambda^4 a^4 z, \tag{10}$$

wobei

$$a^4 = \frac{\varrho \cdot q}{E \,.\, J}.$$

Das Eigenwertproblem soll folgendermaßen lauten

$$\text{für} \quad x = 0: \qquad z = 0 \quad \text{und} \quad \frac{dz}{dx} = 0,$$

$$\text{für} \quad x = l: \quad \frac{d^2 z}{d x^2} = 0 \quad \text{und} \quad \frac{d^3 z}{d x^3} = 0,$$

also der Stab soll einseitig eingespannt sein.

Weiterhin setzen wir zwei Intervalle mit den Längen αl und

$$(1 - \alpha) l = \beta l \, [0 \leqq \alpha \leqq 1; \quad 0 \leqq \beta \leqq 1]$$

voraus, in denen der Koeffizient a bzw. den Wert a_1 und den Wert a_2 hat. Die Determinante, aus der die Eigenwerte hervorgehen, hat dann, gemäß der aufgestellten Regel $m \,.\, n = 2 \,.\, 4 = 8$ Zeilen und Spalten und schreibt sich:

$$\begin{vmatrix}
0 & 1 & 0 & 1 & 0 & 0 & 0 & 0 \\
1 & 0 & 1 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\
0 & 0 & 0 & 0 & -\lambda^2 a_2^2 \sin\lambda a_2 l & -\lambda^2 a_2^2 \cos\lambda a_2 l & \lambda^2 a_2^2 \operatorname{sh}\lambda a_2 l & \lambda^2 a_2^2 \operatorname{ch}\lambda a_2 l \\
0 & 0 & 0 & 0 & -\lambda^3 a_2^3 \cos\lambda a_2 l & \lambda^3 a_2^3 \sin\lambda a_2 l & \lambda^3 a_2^3 \operatorname{ch}\lambda a_2 l & \lambda^3 a_2^3 \operatorname{sh}\lambda a_2 l \\
\sin\lambda a_1 \alpha l & \cos\lambda a_1 \alpha l & \operatorname{sh}\lambda a_1 \alpha l & \operatorname{ch}\lambda a_1 \alpha l & -\sin\lambda a_2 \alpha l & -\cos\lambda a_2 \alpha l & -\operatorname{sh}\lambda a_2 \alpha l & -\operatorname{ch}\lambda a_2 \alpha l \\
\lambda a_1 \cos\lambda a_1 \alpha l & -\lambda a_1 \sin\lambda a_1 \alpha l & \lambda a_1 \operatorname{ch}\lambda a_1 \alpha l & \lambda a_1 \operatorname{sh}\lambda a_1 \alpha l & -\lambda a_2 \cos\lambda a_2 \alpha l & \lambda a_2 \sin\lambda a_2 \alpha l & -\lambda a_2 \operatorname{ch}\lambda a_2 \alpha l & -\lambda a_2 \operatorname{sh}\lambda a_2 \alpha l \\
-\lambda^2 a_1^2 \sin\lambda a_1 \alpha l & -\lambda^2 a_1^2 \cos\lambda a_1 \alpha l & \lambda^2 a_1^2 \operatorname{sh}\lambda a_1 \alpha l & \lambda^2 a_1^2 \operatorname{ch}\lambda a_1 \alpha l & \lambda^2 a_1^2 \sin\lambda a_2 \alpha l & \lambda^2 a_2^2 \cos\lambda a_2 \alpha l & -\lambda^2 a_2^2 \operatorname{sh}\lambda a_2 \alpha l & -\lambda^2 a_2^2 \operatorname{ch}\lambda a_2 \alpha l \\
-\lambda^3 a_1^3 \cos\lambda a_1 \alpha l & \lambda^3 a_1^3 \sin\lambda a_1 \alpha l & \lambda^3 a_1^3 \operatorname{ch}\lambda a_1 \alpha l & \lambda^3 a_1^3 \operatorname{sh}\lambda a_1 \alpha l & \lambda^3 a_2^3 \cos\lambda a_2 \alpha l & -\lambda^3 \alpha_2^3 \sin\lambda a_2 \alpha l & -\lambda^3 a_2^3 \operatorname{ch}\lambda a_2 \alpha l & -\lambda^3 a_2^3 \operatorname{sh}\lambda a_2 \alpha l
\end{vmatrix} = 0.$$

Nachdem das Verfahren an einigen Beispielen erläutert worden ist, schließen wir mit einer Bemerkung über die Anwendbarkeit der Methode auf allgemeinere Fälle. Zunächst ist es klar, daß bei einem stetigen Verlauf der Funktionen f_k in Gleichung (1) dieser stetige Verlauf mit beliebiger Annäherung für jede der Funktionen durch eine treppenartige Kurve approximiert werden kann.

Einige dieser Treppenintervalle werden sich wieder überdecken, aber insgesamt wird eine Anzahl, z. B. m, Intervalle vorhanden sein, in denen sämtliche Koeffizienten der Gleichung (1) konstant sind. Es gelingt also eine Gleichung für die Eigenwerte zu finden bei jeder beliebigen Gestalt der Funktionen f_k, und zwar mit beliebiger Approximation. In praktischen Fällen wird

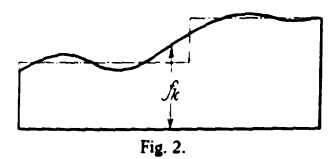


Fig. 2.

man das oben auseinandergesetzte Verfahren noch mit der Rayleighschen Methode der Eigenwertstörungsberechnung kombinieren, indem man die Funktionen f_k zunächst durch grobe Treppen gemäß Fig. 2 approximiert und sodann die Eigenwerte, welche aus dieser groben Näherung hervorgehen, nach Rayleigh [1]) verbessert.

In einer späteren Arbeit soll das Verfahren auf die Schwingungen mehrdimensionaler Kontinua erweitert werden.

Delft, Physik. Laboratorium d. Techn. Hochschule, 29. März 1927.

[1]) Über eine Ausdehnung der Rayleighschen Methode vgl. W. Hort, ZS. f. techn. Phys. **6**, 181, 1925.

Absorptionsvermögen von Atomkernen für γ-Strahlen.

Von **W. Kuhn** in Zürich.

(Eingegangen am 1. April 1927.)

Es wird eine Überlegung angegeben, nach welcher man zu einer Abschätzung gelangen kann für die Stärke der Absorption, die beim Auffallen von γ-Strahlen auf Atomkerne im Falle der Resonanz zu erwarten ist. Es wird dabei das Lise Meitnersche Bild für die Entstehung der γ-Strahlen zugrunde gelegt und mit Gleichgewichtsbetrachtungen, insbesondere mit den Forderungen des Strahlungsgleichgewichts kombiniert. Die Überlegungen würden das Vorhandensein einer merkbaren selektiven Absorption von γ-Strahlen, z. B. des ThC″ durch das ThD, wahrscheinlich machen.

Es ist bekannt, daß die neueren Ergebnisse über die γ-Strahlspektren nach Lise Meitner und anderen[1]) sich in der Weise deuten lassen, daß einem Atomkern, ähnlich wie dem Elektronengebäude in der Bohrschen Theorie, verschiedene Zustände als möglich zugeordnet werden, daß dem Übergang zwischen diesen Zuständen eine Emission von monochromatischem Lichte entspricht, dessen Frequenz mit den Energien der Zustände durch die $h\nu$-Beziehung verknüpft ist.

Es soll nun im Folgenden versucht werden, an Hand dieses Bildes eine Abschätzung zu finden für das Absorptionsvermögen, welches Atomkerne im Resonanzfalle für einfallende γ-Strahlen aufweisen könnten[2]). Für diese Betrachtungen werden im Wesentlichen zwei Annahmen notwendig sein: 1. Die Annahme, daß eine bestimmte Halbwertsbreite für jeden einzelnen γ-Strahl existiert; auf deren wirklichen Betrag kommt es zunächst nicht an, indem er sich im Laufe der weiteren Betrachtungen wieder forthebt. 2. Die Annahme der Anwendbarkeit von Gleichgewichtsbetrachtungen (insbesondere Strahlungsgleichgewicht) bei sehr hohen Temperaturen.

1. Über die Halbwertsbreite der γ-Strahlen. Wenn wir die Aussage machen, daß Atome oder Atomkerne monochromatisches Licht aussenden, so müssen wir damit im Sinne der Wellentheorie des Lichtes notwendigerweise die Anschauung verknüpfen, daß die Lichtemission nicht zeitlos erfolgt, daß der Wellenzug eine gewisse Länge hat. Da

---

[1]) Vgl. z. B. L. Meitner, ZS. f. Phys. **34**, 807, 1926; C. D. Ellis und H. W. B. Skinner, Proc. Roy. Soc. **105**, 185, 1924.

[2]) Wie mir von Prof. Dr. Lise Meitner in freundlicher Weise mitgeteilt wird, ist der Gedanke, daß unter Umständen eine selektive Absorption von γ-Strahlen nachweisbar sein könnte, auch schon unabhängig von mehreren Berliner Physikern ausgesprochen worden.



andererseits die Emission auch nicht unbeschränkt andauert, folgt der Begriff der Lebensdauer τ eines Zustandes (1) mit Bezug auf den Übergang $(1) \rightarrow (0)$ und im engsten Zusammenhang damit auch der Begriff der Halbwertsbreite ν' des γ-Strahles. Im Sinne der Wellentheorie ist nämlich zu erwarten, daß

$$\nu' = \frac{1}{2\pi\tau} \tag{1}$$

wird, und daß die Intensitätsverteilung im monochromatischen Strahle gegeben ist durch

$$J_\nu = \text{const} \frac{\nu'}{4(\nu_0 - \nu)^2 + \nu'^2}. \tag{2}$$

Wir werden vorläufig über die Größe von ν' noch keine Annahmen machen, da sich dieser Betrag im Laufe der weiteren Betrachtung wieder forthebt. Erst am Schlusse, wo es sich darum handeln wird, ob die selektive Absorption durch große Verbreiterung der Emissionslinie im Vergleich zur Absorptionslinie verwischt werden könnte, werden wir auf die Frage nach der mutmaßlichen Größe von ν' wieder zurückkommen.

2. Betrachtungen über das Strahlungsgleichgewicht. Es liegt nahe, entsprechend dem Vorgange einer selektiven Emission beim Übergang $(1) \rightarrow (0)$, die Existenz auch einer selektiven Absorption, verknüpft mit einem Übergang $(0) \rightarrow (1)$ anzunehmen. Dies hat sogleich die beiden folgenden Konsequenzen: Erstens ergibt sich auf Grund des Kirchhoffschen Gesetzes, daß die Atome im Zustand (0) Absorptionskoeffizienten haben, deren relative Intensitätsverteilung über die Linie der Intensitätsverteilung (2) ähnlich ist, also etwa:

$$\varepsilon_\nu = k \frac{\nu'}{4(\nu_0 - \nu)^2 + \nu'^2}; \tag{3}$$

zweitens ergibt sich aus derselben Annahme, daß bei allen Temperaturen eine Verteilung der Atome auf die Zustände (0) und (1) stattfindet. Eine solche Beeinflußbarkeit der Kernzustände ist auch schon durch die Versuche über Atomzertrümmerung nahegelegt, indem sie zeigen, daß die Kerne unter dem Einfluß sehr großer Energien aus ihrem stabilsten Zustand entfernt werden können. Bei der Beschreibung einer solchen Verteilung wird man versuchen, mit den bekannten Ansätzen auszukommen, welche in der Quantenstatistik gebräuchlich sind, also etwa mit:

$$\frac{N_1}{N_0} = \frac{g_1}{g_0} e^{-\frac{E_1 - E_0}{kT}}, \tag{4}$$

wo mit g_1 und g_0 statistische Gewichte bezeichnet werden.

Dieser Ansatz ergibt sich auch durch eine einfache Überlegung auf Grund des Planckschen Strahlungsgesetzes und der eben geforderten Reziprozität von Absorption und Emission [1]). Da diese selbe Überlegung, wie in der Anmerkung angedeutet, mit der Einsteinschen Betrachtung der Übergangswahrscheinlichkeiten im Grunde identisch ist, gibt sie uns zugleich den quantitativen Zusammenhang zwischen der Gesamtabsorption und der Gesamtemission, die im Bereiche der ins Auge gefaßten Spektrallinie stattfindet. Es gilt ja bekanntlich

$$A_1^0 = \frac{g_0}{g_1} B_0^1 \frac{8\pi h \nu^3}{c^3}. \tag{5}$$

Dabei ist A_1^0 die spontane Übergangswahrscheinlichkeit für den von Emission begleiteten Übergang $(1) \rightarrow (0)$. Sie ist mit der oben besprochenen Lebensdauer τ verknüpft durch die Beziehung

$$\tau = \frac{1}{A_1^0}. \tag{6}$$

B_0^1 wird bezeichnet als die induzierte Übergangswahrscheinlichkeit $(0) \rightarrow (1)$, indem die Anzahl solcher Übergänge pro Sekunde gleichgesetzt wird $dN_1 = N_0 B_0^1 u_{\nu 0}$, oder die pro Sekunde absorbierte Energie gleich:

$$h\nu_0 dN_1 = N_0 B_0^1 u_{\nu 0} h\nu_0; \tag{7}$$

$u_{\nu 0}$ ist die Strahlungsdichte der Temperaturstrahlung in der Nähe der Absorptionsfrequenz ν_0. Da die absorbierte Energie, mit Hilfe des Absorptionskoeffizienten ausgedrückt, auch gleich $u_{\nu 0} c \int \varepsilon_\nu d\nu$ ist, folgt durch Vergleich mit (7), (6) und (5)

$$\int \varepsilon_\nu d\nu = \frac{g_1}{g_0} N_0 \frac{c^2 \nu'}{4 \nu_0^2}. \tag{8}$$

Nach (3) wird

$$\int \varepsilon_\nu d\nu = \frac{\pi}{2} \varepsilon_{\max} \cdot \nu', \tag{9}$$

wobei $\varepsilon_{\max}$ den Maximalwert des Absorptionskoeffizienten (Zusammenfallen von ν_0 mit ν) bezeichnet. Aus (8) wird schließlich

$$\varepsilon_{\max} = \frac{g_1}{g_0} N_0 \frac{\lambda^2}{2\pi}. \tag{10}$$

[1]) Die Überlegung ist ganz analog der bekannten Einsteinschen Betrachtung der Übergangswahrscheinlichkeiten, bei welcher auf Grund des Ansatzes (4) und der Gegenseitigkeit von Absorption und Emission das Plancksche Strahlungsgesetz und bestimmte Beziehungen zwischen den verschiedenen Übergangswahrscheinlichkeiten erhalten werden. Diese Beziehungen, die teilweise im Texte benutzt sind, ergeben sich natürlich auch als Resultat der Betrachtung neben der Beziehung (4), wenn statt der letzteren das Plancksche Strahlungsgesetz zur Voraussetzung genommen wird.

Es ist also der Maximalwert des Absorptionskoeffizienten unabhängig von der Halbwertsbreite ν' der Linie; auch in der gewöhnlichen Atomtheorie wird natürlich diese Beziehung erhalten und es soll im folgenden kurz daran erinnert werden, in welchem Sinne und unter welchen Voraussetzungen sie dort als richtig zu betrachten ist.

Wenn sich N_0 Atome pro Volumeneinheit im Normalzustand befinden, so erhält der Absorptionskoeffizient für die Mitte der Linie seinen Maximalwert

$$\varepsilon_{\max} = \frac{2 N_0 f e^2}{m \nu' c}. \tag{11}$$

Dabei sind e und m Ladung und Masse des Elektrons und f eine Konstante, welche die Stärke der Linie charakterisiert. ν', die Halbwertsbreite, hängt von den Dämpfungsfaktoren ab. Falls nur die Strahlungsdämpfung vorhanden ist, so wird

$$\nu' = \frac{g_0}{g_1} \frac{4 \pi e^2 \nu^2}{m c^3} f. \tag{12}$$

Aus (11) und (12) folgt dann, wie man sieht, ohne weiteres die Beziehung (10). Im allgemeinen sind für das optische Gebiet noch andere Dämpfungsursachen vorhanden wie die Dämpfung durch Ausstrahlung. ν' ist dann größer als nach (12) und dementsprechend $\varepsilon_{\max}$ kleiner als nach (10) berechnet. Nur in einzelnen Fällen[1]) hat sich die „natürliche“ Halbwertsbreite, d. h. die Halbwertsbreite, die von der Ausstrahlung allein herrührt, beobachten lassen. Dann zeigte sich, daß ν' wirklich durch (12) gegeben war. Daß in der Beziehung (10) sowohl Ladung und Masse der die Lichtschwingung erzeugenden Partikel wie auch die Stärke f der Spektrallinie herausgefallen sind, liegt bekanntlich daran, daß der Flächeninhalt der Absorptionskurve (Höhe mal Breite) proportional $\frac{e^2}{m} f$ ist, daß aber schon die Breite der Linie proportional $\frac{e^2}{m} f$ ist, so daß notwendigerweise die Höhe der Kurve immer dieselbe sein muß.

Für die Gültigkeit von (10) im optischen Gebiet war es also wesentlich, daß die Lebensdauer τ des angeregten Zustandes durch keine anderen Faktoren als durch die Ausstrahlung bestimmt wird, daß keine Dämpfung außer der Strahlungsdämpfung vorhanden sei. Diese Bedingung, die im Optischen so schwer zu verwirklichen ist, dürfte gerade bei den radioaktiven Vorgängen in hervorragendem Maße erfüllt sein, indem sich diese Vorgänge bisher bekanntlich in keiner Weise beein-

[1]) R. Minkowski, ZS. f. Phys. **36**, 839, 1926.

flussen ließen. An Stelle der eingangs durchgeführten statistischen Betrachtungen hätten wir also die Beziehung (10) auch etwa so begründen können: Wenn ein System von N_0 schwingungsfähigen Gebilden in der Volumeneinheit mit Licht bestrahlt wird, und wenn die einzige vorhandene Dämpfung die Strahlungsdämpfung ist, so wird der Wert des Absorptionskoeffizienten für den Resonanzfall unabhängig von Ladung und Masse und sonstigen Eigenschaften der vorgegebenen Gebilde durch (10) berechenbar. γ-strahlende Atomkerne könnten solche, durch fremde Dämpfung nicht gestörte Gebilde sein, und da in der Beziehung (10) nur solche Größen auftreten, welchen auch auf dem Gebiete der Kernphysik noch eine physikalische Bedeutung zukommen könnte, so wäre es möglich, daß (10) auch für die γ-Absorption durch die Kerne noch gültig bleibt.

In Tabelle 1 sind die aus (10) berechneten Werte von ε_{max} für einige Wellenlängen zusammengestellt, und zwar ist $N_0 = 3 \,.\, 10^{22}$ gesetzt worden, was etwa der Dichte des festen Bleis entspricht. g_1/g_0 ist

Tabelle 1.

$$\varepsilon_{max} = \frac{g_1}{g_0} \frac{N}{2\pi} \lambda^2.$$

Für $N = 3 \,.\, 10^{22}$; $\frac{g_1}{g_0} = 1$ wird bei

λ in Å	5890	1000	100	10	1	0,1	0,01	0,001
ε_{max}	$1{,}7 \,.\, 10^{13}$	$5 \,.\, 10^{11}$	$5 \,.\, 10^{9}$	$5 \,.\, 10^{7}$	$5 \,.\, 10^{5}$	$5 \,.\, 10^{3}$	50	0,5

außerdem gleich 1 gesetzt worden. Man sieht, daß auch für kurze γ-Strahlen ($\lambda = 10^{-10}$ cm) noch ε-Werte erhalten werden, die zu leicht feststellbaren Absorptionen führen sollten. Immerhin dürfen die Schichtdicken nicht allzu klein genommen werden. Bei Bestrahlung eines auf einem Drahte befindlichen aktiven Niederschlages auch mit sehr intensiven γ-Strahlen wird man im besten Falle (Resonanzfall) kaum merkbare Absorption erwarten dürfen. Um mit Sicherheit Absorptionseffekte feststellen zu können, müßte die Schichtdicke eines Absorptionsschirmes wenigstens noch einige zehntel Millimeter betragen. Ein Fall, wo man vielleicht hoffen kann, eine solche Absorption wirklich nachzuweisen, könnte bei der Umwandlung von ThC'' in ThD (Thorblei) vorliegen. Hier hat ja das Endprodukt unendliche Lebensdauer und könnte darum wohl in endlicher Schichtdicke zur Absorption verwendet werden. ThD sollte der Normalzustand sein, der bei der Emission von γ-Strahlen (nach β-Strahlemission) von ThC'' erreicht wird und dürfte somit wenigstens für einige der γ-Strahlen selektive Absorption aufweisen.

Im Allgemeinen, d. h. wenn die zur Verfügung stehende γ-Strahlung nicht mit den Eigenfrequenzen der zur Absorption verwandten Atomkerne zusammenfällt, wird natürlich die Kernabsorption um Größenordnungen kleiner sein als die nach (10) berechnete. Aber auch schon beim Zusammenfallen der Frequenzen ν_0 der einfallenden γ-Strahlung mit den Kernabsorptionsfrequenzen wird zu berücksichtigen sein, daß der einfallende Lichtstrahl (und auch die Absorptionslinie) eine Halbwertsbreite ν' hat, und daß somit auch hier nur für einen Teil des einfallenden Lichtes der Absorptionskoeffizient die Größe $\varepsilon_{\max}$ hat, von der vorhin die Rede war.

Die Intensitätsverteilung im einfallenden Licht ist durch (2) gegeben, die Abhängigkeit des Absorptionskoeffizienten von der Frequenz in der Nähe von ν_0 durch (3). Die durchschnittliche Absorption der gesamten Linie ist darum nicht gegeben durch $J = J_0 e^{-\varepsilon_{\max} l}$, sondern es wird:

$$\frac{J}{J_0} = \frac{\int\limits_{-\infty}^{+\infty} \frac{\nu'}{4(\nu_0 - \nu)^2 + \nu'^2} e^{-\frac{\varepsilon_{\max} \nu'^2 l}{4(\nu_0 - \nu)^2 + \nu'^2}} d\nu}{\int\limits_{-\infty}^{+\infty} \frac{\nu'}{4(\nu_0 - \nu)^2 + \nu'^2} d\nu} = e^{-\frac{\varepsilon_{\max} l}{2}} J_0\left(i \frac{\varepsilon_{\max} \cdot l}{2}\right), \quad (13)$$

wo J_0 die Besselsche Funktion von der Ordnung 0 bedeutet. Es ist interessant, daß auch diese durchschnittliche Absorption unabhängig von ν' und damit unabhängig von Ladung und Masse der absorbierenden Partikeln wird.

Für kleine Werte von $\varepsilon_{\max} l$ wird (13) gleich

$$\frac{J}{J_0} = e^{-\frac{\varepsilon_{\max} l}{2}}, \quad (13a)$$

d. h. der mittlere Absorptionskoeffizient wird dann gleich der Hälfte des maximalen. Für große Werte des Arguments dagegen wird aus (13)

$$\frac{J}{J_0} = \frac{1}{\sqrt{\varepsilon_{\max} l \pi}}. \quad (13b)$$

Für verschiedene Werte von $\varepsilon_{\max} . l$ sind die Werte von J/J_0 in Tabelle 2 zusammengestellt, ebenso die Werte $\ln \frac{J_0}{J} = \bar{\varepsilon} . l$, d. h. das Produkt der „durchschnittlichen" Absorptionskoeffizienten in die Schichtdicke. Diese durchschnittlichen Absorptionskoeffizienten nehmen mit wachsender Schichtdicke ab, weil die Ränder der Emissionslinie zwar sehr schwach sind, dafür aber auch sehr wenig absorbiert werden. Mit

Hilfe von (10) wird man für jeden gewünschten Fall den Wert von ε_{max} finden und mit diesem und (13) bzw. mit den Tabellen für eine vorgegebene Schichtdicke die zu erwartende Absorption bestimmen können.

Tabelle 2.

$$\frac{J}{J_0} = e^{-\frac{\varepsilon_{max} l}{2}} J_0\left(i \frac{\varepsilon_{max} l}{2}\right).$$

$\varepsilon_{max} l$	0,1	0,2	0,4	0,5	0,7	1,0	1,3	1,5	2,0	2,5	3,0
$\frac{J}{J_0}$	0,952	0,907	0,827	0,791	0,726	0,645	0,578	0,542	0,466	0,410	0,368
$\ln \frac{J_0}{J}$	0,0493	0,0974	0,190	0,234	0,320	0,428	0,547	0,612	0,764	0,892	1,001

$\varepsilon_{max} l$	3,5	4,0	5,0	6,0	7,0	8,0	9,0	10	15	20	30
$\frac{J}{J_0}$	0,333	0,308	0,270	0,243	0,222	0,207	0,194	0,184	0,148	0,128	0,104
$\ln \frac{J_0}{J}$	1,101	1,181	1,314	1,42	1,50	1,58	1,64	1,70	1,91	2,06	2,26

$\varepsilon_{max} l$	40	50	70	100	200	400	700	1000	10 000
$\frac{J}{J_0}$	0,0898	0,0802	0,0677	0,0566	0,0399	0,0282	0,0213	0,0178	0,005 64
$\ln \frac{J_0}{J}$	2,41	2,52	2,69	2,87	3,22	3,57	3,84	4,03	5,18

$\ln \frac{J_0}{J} = \bar{\varepsilon} l.$ $\bar{\varepsilon}$ = mittlerer Absorptionskoeffizient.

Zum Schlusse seien noch einige Bemerkungen nachgetragen:

1. Wenn das verwendete Bild richtig ist, so müßte man erwarten, daß z. B. ThD (Thorblei) einige von den γ-Strahlen von ThC″ absorbiert, dabei aber diese Strahlen beim Zurückfallen in den Normalzustand reemittiert (ähnlich zur Resonanzfluoreszenz des Hg). Bei einem eventuellen Versuch sollte darum die Ionisationskammer in großem Abstand vom Absorptionsschirm aufgestellt werden.

2. Da in (10) Ladung und Masse der die Lichtschwingung erzeugenden Partikeln weggefallen sind, ist es klar, daß man bei einer eventuellen Verifikation dieser Beziehung nichts wird schließen können über die Natur der die Absorption erzeugenden Teilchen, und auch nichts über die tatsächliche Größe der bei extrem hohen Temperaturen (schwarze Strahlung) eintretenden Absorption. Um sie zu finden, müßte nach (8) die Halbwertsbreite bekannt sein; es müßte eine weitere Hypothese zu den bisherigen hinzugefügt werden, deren Gültigkeit aber in weit höherem

Maße zweifelhaft wäre als die bisherigen Betrachtungen. Wenn man z. B. annimmt, daß die Lichtschwingung von einem Teilchen mit Ladung e und Masse m (die nicht die des klassischen Elektrons zu sein brauchen) herrührt, so könnte man versuchen, den Ansatz (12) für ν' zu benutzen. Ein solcher Ansatz würde qualitativ bedeuten, daß auch das Absorptionsvermögen des Kernes in bestimmter Weise gesetzmäßig geregelt ist; quantitativ würde er hinauslaufen auf eine Verallgemeinerung eines Ansatzes, der auf Grund korrespondenzmäßiger Betrachtungen vor einiger Zeit für das Absorptionsvermögen durch Elektronen im optischen Gebiet und Röntgengebiet vorgeschlagen wurde. (ZS. f. Phys. **33**, 408, 1925.) Der Ansatz würde zusammen mit (9) und (6) erlauben, den Flächeninhalt der Absorptionskurve anzugeben oder auch die Größe B_0^1, für die man z. B. den bekannten Ausdruck $B_0^1 = \frac{\pi e^2}{m h \nu_0} \cdot f$ gewinnt. Seine Gültigkeit ist, wie betont, sehr zweifelhaft, doch könnte er vielleicht in Ermangelung eines besseren, z. B. für Abschätzungen bei astrophysikalischen Betrachtungen[1]) verwendet werden.

3. Man könnte geneigt sein, das relativ starke Absorptionsvermögen, auf das wir vermutungsweise geführt wurden, wegen der Kleinheit der

[1]) Man würde ungefähr folgendes Bild erhalten: Im Innern eines Sternes, dessen Temperatur etwa $4 \cdot 10^{7\,0}$ abs. beträgt, würde ein Kern, dessen Absorptionsstelle bei 0,1, 0,07, 0,05 und 0,03 Å liegt, infolge der vorhandenen Temperaturstrahlung angeregt nach je $5 \cdot 10^{-3}$ sec, 4^h, 10^{5a} und 10^{25a}. Wenn man nun die Wellenlängen der tatsächlich bei den Atomen vorkommenden γ-Linien nachsieht (vgl. z. B. eine Zusammenstellung bei L. Meitner, Handb. d. Phys. XII, S. 141), so erkennt man, daß die mittleren und weicheren Linien durchaus häufig einer Anregung unterliegen würden. Es ist naheliegend und leicht, an dieses Ergebnis Betrachtungen anzuschließen über den Mechanismus des Freiwerdens von subatomarer Energie im Innern von Fixsternen. Hier mag der Hinweis genügen, daß diese Betrachtungen große Analogie aufweisen würden mit den Betrachtungen, die in der Theorie der chemischen Reaktionsgeschwindigkeit üblich sind. In beiden Fällen würde nämlich die Geschwindigkeit eines thermodynamisch von selbst verlaufenden Vorgangs bedingt durch die Häufigkeit, mit der gewisse seltene Zustände gebildet werden. Verglichen nämlich mit der Häufigkeit der normalen Atome würde in den oben genannten Beispielen die Gleichgewichtskonzentration der angeregten Stufe sein $3 \cdot 10^{-16}$, $5 \cdot 10^{-23}$, 10^{-31}, 10^{-52}. Die seltenen Zustände würden also für die makroskopischen Eigenschaften des Stoffs keine Rolle spielen und trotzdem als Zwischenglieder einer mehr oder weniger direkten Umsetzung für die Geschwindigkeit der Reaktion von fundamentaler Bedeutung sein. Es sei betont, daß die hier gemachten Schätzungen starken Zweifeln ausgesetzt sind, daß aber die gezogenen Schlüsse im wesentlichen noch richtig bleiben, auch wenn die Größenordnungen sich um etwa zwei bis drei Einheiten verschieben, also auch dann, wenn etwa in (12) anstatt der Masse eines Elektrons die eines He-Teilchens gesetzt würde.

Atomkerne für unwahrscheinlich zu halten. Ich glaube aber, daß diese Schwierigkeit nicht eine wirkliche Schwierigkeit ist, indem ja auch z. B. die Na-Atome in ihrem Durchmesser etwa 1000mal kleiner sind als die Wellenlänge des D-Lichtes, das sie absorbieren.

4. Beim Ansatz (13) für die durchschnittliche Absorption ist vorausgesetzt worden, daß die Halbwertsbreite ν' des einfallenden γ-Strahles gleich der Halbwertsbreite ν' der Absorptionslinie sei. Nun werden aber die γ-Strahlen nach der Theorie von L. Meitner nach vorangehender β-Strahlemission des Kernes ausgesandt. Die emittierenden Zentren werden somit eine Geschwindigkeitsverteilung aufweisen, und die Emissionslinie wird breiter sein als die Absorptionslinie. Setzt man für die Geschwindigkeit der aus dem Kern emittierten β-Strahlen eine Grenze von etwa 0,9 Lichtgeschwindigkeit an, so wird die Rückstoßgeschwindigkeit einer Partikel vom Atomgewicht 200 ungefähr $1{,}6 \cdot 10^5$ cm/sec, und das gibt eine halbe Dopplerbreite $\frac{\delta \nu}{\nu} = 0{,}53 \cdot 10^{-5}$. Wenn man, um einen Anhaltspunkt für die Größenordnung zu bekommen, den Ansatz (12) für die natürliche Breite der Absorptions- und Emissionslinie benutzt, so bekommt man mit $f = 1$ und $\frac{g_1}{g_0} = 1$ und Wellenlängen von 0,01 Å Werte von $\frac{\nu'}{\nu} = 1{,}2 \cdot 10^{-2} \frac{m}{m'}$, wo m die Masse des Elektrons, m' die Masse des die Lichtschwingung erzeugenden Teilchens bedeuten. Wenn also die γ-Strahlung durch Elektronen erzeugt wird, so dürfte die natürliche Breite dieser Strahlen viel größer sein als die durch β-Rückstoß erzeugte Verbreiterung. Wenn dagegen $\frac{m'}{m} > 2000$ wird, d. h. wenn die Lichtschwingung durch ein Proton oder He-Teilchen im Kern erzeugt wird, würden natürliche Breite und Rückstoßverbreiterung von derselben Größenordnung werden. In diesem Falle würde die effektive Absorption kleiner werden als nach Formel (13) berechnet. Es würden dann etwa die folgenden Gesichtspunkte maßgebend sein: Die Dopplerbreite infolge Wärmebewegung ist bei $T = 300$ abs. etwa 10mal kleiner als die besprochene Rückstoßbreite, so daß etwa 10% der einfallenden γ-Strahlung auf alle Fälle selektiv absorbierbar bleiben; doch ist zu bemerken, daß für den Fall $\delta \nu_{\text{Wärme}} > \nu'$ die Werte von $\varepsilon_{\max}$ nicht mehr aus (10) entnommen werden dürfen, sondern daß in erster Näherung diese Werte im Verhältnis $\frac{\nu'}{\delta \nu_{\text{Wärme}}}$ zu reduzieren sind. Wie die Tabelle 1 zeigt, wird

eine solche Reduktion je nach der Wellenlänge um eine oder mehrere Größenordnungen ertragen, ohne daß die Absorptionskoeffizienten allzu klein werden. Eine selektive Absorption sollte sich also auch dann noch bemerkbar machen, wenn die natürliche Halbwertsbreite ν' aus irgendwelchem Grunde bis auf den 10^5ten Teil der nach (12) für ein Elektron sich ergebenden Halbwertsbreite hinuntersinkt.

Es wird kaum notwendig sein, darauf hinzuweisen, daß den Betrachtungen viel Ungewisses anhaftet, daß sie aber zu der Voraussage eines bestimmten prüfbaren Effekts führen, dessen experimentelle Feststellung wohl für die Klärung wichtiger Fragen auf dem Gebiete der Kernphysik von Bedeutung wäre.

Zürich, Phys. chem. Institut der Universität.

Halleffekt bei Wismut in schwachen magnetischen Feldern.

Von **Friedrich Klaiber** in Tübingen.

Vorläufige Mitteilung.

Mit 1 Abbildung. (Eingegangen am 2. April 1927.)

An verschiedenen durch Verdampfen im Hochvakuum hergestellten Wismutschichten werden Halleffektsmessungen in Feldern zwischen 0,07 und 5 Gauß vorgenommen. Die Primärstromstärke variierte zwischen 10^{-2} und 1 Amp. Die Hallkonstante R zeigt kein anormales Verhalten in schwachen Feldern, wie dies von P. H. Craig gefunden wurde.

Systematische Messungen in schwachen Feldern (in der Größenordnung des erdmagnetischen Feldes) wurden bis vor kurzem nicht ausgeführt. Neuerdings hat nun P. H. Craig[1]) in Feldern von 1 bis 0,07 Gauß Messungen angestellt, und fand dabei das überraschende Resultat, daß die Hallkonstante R in Feldern von weniger als 0,3 Gauß außerordentlich hohe Werte annimmt; in dem schwächsten Felde (0,07 Gauß), in dem gemessen wurde, erreichte sie ungefähr das Zehnfache des bei 0,3 Gauß gemessenen Wertes. Eine Nachprüfung ergab keinen derartigen Effekt.

Die zur Messung benutzten Wismutplatten wurden durch Verdampfen von Wismut im Hochvakuum hergestellt. Die Größe der auf Glas niedergeschlagenen Schichten war so bemessen, daß sich die Länge zur Breite wie 3 : 1 verhielt. Die Schichtdicke wurde durch Wägung bestimmt. Die Verbindungen mit den Hall- und Primärstromelektroden wurden durch Preßkontakte aus Kupfer hergestellt. Eine Spule von etwa 30 cm Länge und 8 cm Durchmesser diente zur Erzeugung des Magnetfeldes. Die Platten konnten mit Hilfe eines Holzstöpsels genau in die Mitte der Spule gebracht werden. Durch Einstellung der Plattenebene in die Richtung des erdmagnetischen Meridians wurde das Erdfeld eliminiert.

Die bei Einschaltung des Magnetfeldes an den Hallelektroden auftretende Spannung wurde bei den größeren Feldstärken (0,8 bis 5 Gauß) durch Kompensation und bei den kleineren Feldstärken unter 0,8 Gauß direkt durch den Galvanometerausschlag bestimmt. Das Feld wurde

[1]) Phys. Rev. **27**, 772, 1926.

immer kommutiert und der Mittelwert der beiden Ausschläge gebildet. Ein astatisches Galvanometer von 7 Ohm Widerstand und einer Normalempfindlichkeit von ungefähr 3000, diente als Null- bzw. Meßinstrument. Die Messungen wurden an drei Platten bei verschiedenen Primärstromstärken ausgeführt. Tab. 1 zeigt beispielsweise die bei Platte Nr. 3 bei einer Primärstromstärke von 0,215 Amp. gefundenen Werte. Die angegebenen Werte sind Mittelwerte von mindestens 5 Ablesungen. Die Konstante R ergibt sich aus $R = \frac{E \cdot d}{i \cdot H}$ (E bedeutet die Hallspannung, d die Dicke der Platte, i die Primärstromstärke und H die Magnetfeldstärke).

Tabelle 1.

Primärstromstärke 0,215 Amp., Dicke der Platte 0,003 44 mm, Länge 20 mm, Breite 7 mm.

Feldstärke (Gauß) . .	0,07	0,09	0,12	0,18	0,24	0,47	0,95	5
$-R$	4,38	4,51	4,53	4,58	4,61	4,63	4,65	4,63

In Fig. 1 ist das bei Platte Nr. 2 bei einer Primärstromstärke von 1,08 Amp. erhaltene Ergebnis dargestellt. In der Ordinate sind die

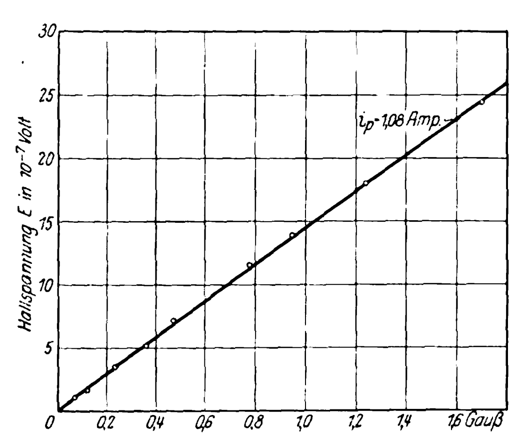


Fig. 1. Dicke ∽ 0,04 mm, Länge 23 mm, Breite 8 mm.

Hallspannungen in Volt und in der Abzisse die Feldstärken in Gauß eingetragen. (Die Dicke dieser Platte, die schätzungsweise 0,04 mm beträgt, wurde noch nicht genau bestimmt, da an ihr noch andere Messungen ausgeführt werden sollen.)

R bleibt bei allen Stromstärken zwischen 10^{-2} und 1 Amp. konstant. Der Wert von R nimmt (bei Konstanthaltung des Magnetfeldes) mit

wachsender Stromstärke wegen des negativen Temperaturkoeffizienten von Wismut (Erwärmung der Platte!) ab.

Die Messungen von Craig konnten somit an den durch Verdampfen im Hochvakuum hergestellten Wismutschichten nicht bestätigt werden. Es tritt keine anormale Zunahme von R mit abnehmender Feldstärke bei schwachen Feldern ein [1]).

Eine ausführliche Beschreibung der Messungen wird im Zusammenhang mit anderen Untersuchungen später gegeben werden.

Tübingen, Physik. Institut, März 1927.

---

[1]) Inzwischen ist eine Arbeit von C. W. Heaps, Phys. Rev. **29**, 332, Febr. 1927 erschienen, durch die die Messungen von Craig ebenfalls nicht bestätigt wurden.

Resonanz-, Fluoreszenz- und Absorptionsspektra in der sechsten Gruppe des periodischen Systems.

Von **B. Rosen** in Berlin.

Mit 8 Abbildungen. (Eingegangen am 19. März 1927.)

Es werden in Dämpfen von Te_2, Se_2 und S_2 Resonanzspektra erregt, welche im wesentlichen den bekannten R-Spektra des Jods analog sind. Die Banden-fluoreszenz- und Absorptionsspektra dieser Elemente werden analysiert und in Kantenschemata eingeordnet. Zwischen den Kernschwingungsfrequenzen dieser Moleküle und den Atomgewichten bzw. Ordnungszahlen, sind Beziehungen auf-gefunden, die auch bei anderen Molekülen der 5., 6. und 7. Gruppe des perio-dischen Systems bestehen. Es sind nach der optischen Methode die Dissoziations-wärmen von S_2, Se_2 und Te_2 bestimmt worden.

Die Erscheinung der Resonanzspektra ist von Wood[1]) im Natrium aufgefunden und im Jod[2]) ausführlich studiert worden.

Bei der Wichtigkeit der Resonanzspektra für die Erforschung des Molekülbaues lag es nahe, zu untersuchen, ob auch andere Dämpfe außer Jod und Natrium diese Erscheinung zeigen.

Die Entdecker der Fluoreszenz von Schwefel, Selen und Tellur — Diestelmeier[3]) und Steubing[4]) — haben auch nach Resonanzspektra in diesen Dämpfen gesucht, jedoch ohne Erfolg. Trotzdem bezeichnete schon damals Konen[5]) die Fluoreszenz dieser Dämpfe als Resonanz-strahlung, um auf die Abhängigkeit der spektralen Verteilung in Fluo-reszenz von derjenigen in Absorption hinzuweisen.

Auf Anregung von Prof. P. Pringsheim habe ich die Unter-suchungen an Schwefel, Selen und Tellur neu unternommen und gefunden, daß in diesen drei Dämpfen Resonanzserien zu erregen sind. Mit Hilfe der R-Serien sind dann auch die neu aufgenommenen und ausgemessenen Bandenabsorptions- und Fluoreszenzspektra analysiert, die Energieniveau-schemata der Moleküle angegeben, und Beziehungen zwischen diesen und der Stellung der Elemente im periodischen System gefunden worden[6]).

[1]) R. W. Wood, Phil. Mag. **12**, 499, 1906.

[2]) R. W. Wood, ebenda **35**, 236, 1918.

[3]) F. Diestelmeier, ZS. f. wiss. Phot. **15**, 18, 1916.

[4]) W. Steubing, Phys. ZS. **14**, 887, 1913.

[5]) H. Konen, Arch. sc. phys. et nat. **37**, 262, 1914.

[6]) Die ersten Resultate sind im Sommer 1926 im Artikel von Prof. Pringsheim im Handb. d. Phys. XXIII, 503 mitgeteilt. Eine vorläufige Mitteilung erschien in Naturw. **14**, 978, 1926. Etwas früher, im Herbst 1926, erschienen in C. R.

Diestelmeier hat durch Vergleich mit den Dissoziationsmessungen von Preuner und Brockmöller[1]) gezeigt, daß die Fluoreszenz von S und Se nur dann auftritt, wenn die Dämpfe weitgehend in zweiatomige Moleküle dissoziiert sind; andererseits haben V. Henri und Teves[2]) bewiesen, daß nur zweiatomige Moleküle des Schwefels diskontinuierliche Bandenabsorption aufweisen, daß dagegen Se_8 und Se_6 nur kontinuierliche Absorption zeigen. Die Absorptions-, Bandenfluoreszenz- und Resonanzspektra sind miteinander eng verknüpft und können nur einer und derselben Molekülgattung zugeschrieben werden. Da außerdem die Folgerungen der Lenzschen Theorie, welche in ihrer einfachen Form nur für zweiatomige Moleküle gültig ist, in S, Se und Te verwirklicht sind, so scheint es berechtigt, alle weiter untersuchten Erscheinungen den zweiatomigen Molekülen dieser Dämpfe zuzuschreiben.

Neuere Untersuchungen zeigten, daß in vielen Molekülen mehrere Elektronenanregungsstufen vorkommen. Es sind dann drei Fälle möglich: entweder liegen die zu verschiedenen Übergängen gehörende Bandensysteme in ganz verschiedenen Spektralgebieten, oder sie überschneiden sich und bilden dann ein kompliziertes, schwer entwirrbares Spektrum, oder schließlich, wenn die Elektronenübergänge sehr nahe beieinander liegen (Multipletts) und die Kernschwingungsfrequenzen in den entsprechenden erregten Zuständen nahezu dieselben sind, so können die Banden selbst eine komplizierte Struktur haben. Wie unten gezeigt wird, sind die ersten zwei Möglichkeiten in den untersuchten Dämpfen nicht verwirklicht (es sei denn, daß weitere Bandensysteme außerhalb des untersuchten Spektralgebietes von 2000 bis 7000 Å liegen). Zur Entscheidung der Frage, ob die dritte Möglichkeit verwirklicht ist, reicht die Auflösung der verwendeten Spektralapparate nicht. Es wird deshalb in dieser Arbeit angenommen, daß sämtliche beobachteten Banden einem einzigen Elektronenübergang zugeordnet sind, und die Frage offen gelassen, ob dieser Übergang bei genauerer Untersuchung sich als Multiplett erweisen wird.

Apparatur und Anordnung. Die hohe Temperatur, welche zur Anregung der Fluoreszenz in Se und Te nötig ist, und die Erregbarkeit

Soc. pol. d. Phys. **7**, 1926 zwei kurze Arbeiten von Rakowicz-Pogorzelska (S. 51) und Ehrenfeucht (S. 65), welchen es gelang, in Te und Se bei Erregung mit einem Hg-Bogen Resonanzserien zu erregen. Die Arbeiten enthalten die Ausmessungen einiger *R*-Serien, welche mit den meinen gut übereinstimmen.

[1]) G. Preuner und J. Brockmöller, ZS. f. phys. Chem. **81**, 129, 1913.

[2]) V. Henri und M. C. Teves, C. R. **179**, 1156, 1924.

des S im Ultraviolett machen die Anwendung von Quarz für die Gefäße, in welchen die Dämpfe untersucht wurden, notwendig.

Diese Gefäße hatten meistens die Form einer Kugel mit Ansatzrohr. Die Kugel hatte einen Durchmesser von 3 cm. Die Substanzen, von Kahlbaum bezogen und „rein" bezeichnet, wurden in das Gefäß im Vakuum überdestilliert. Um die Temperatur- und Druckverhältnisse unabhängig voneinander variieren zu können, wurden zwei elektrische Öfen benutzt; in einem befand sich die Kugel, der andere umgab das Ansatzrohr. Es war möglich, Temperaturen bis zu 800°, welche mit einem Thermoelement gemessen wurden, zu erreichen. Die Substanzmengen waren so gewählt, daß im kälteren Ofen stets noch Bodenkörper vorhanden war.

Um die Temperatur innerhalb der Öfen möglichst gleichförmig zu erhalten, waren beide mit einer dicken Asbestschicht umgeben. Aus demselben Grunde hatte das Beobachtungsfenster im Ofen die Form eines nur 3 mm breiten Spaltes, welcher direkt vor dem Spalt des Spektrographen angebracht war. Das erregende Strahlenbündel tritt von vorn in das Gefäß ein, beobachtet wurde senkrecht zum erregenden Strahlenbündel. Bei den geringen Dimensionen des Gefäßes war zertreutes Licht nicht ganz zu vermeiden. Auch ein Gefäß von zylindrischer Form, mit planparalleler vorderer Wand hat in dieser Hinsicht wenig geholfen.

Ein zweites Fenster befand sich gegenüber dem ersten auf der anderen Seite des Ofens, um auch Absorptionsbeobachtungen zu ermöglichen.

Als Spektralapparate wurden ein Hilgerspektrograph mit der Auflösung etwa 150 cm^{-1}/mm für Aufnahmen im sichtbaren Gebiet und ein Quarzspektrograph mit der Auflösung etwa 300 cm^{-1}/mm benutzt.

Einige Aufnahmen konnten auch mit einem größeren Spektrographen, welcher auswechselbar mit einem Quarzprisma (Auflösung etwa 200 cm^{-1}/mm), oder zwei Glasprismen (Auflösung etwa 275 cm^{-1}/mm) ausgerüstet ist, gemacht werden und diese Aufnahmen sind nach Möglichkeit für die endgültige Ausmessung, welche mit einem Komparator erfolgte, benutzt worden. Die Genauigkeit der Ausmessung hängt von der Schärfe der gemessenen Linien und Kanten, und von ihrer spektralen Lage ab; sie hält sich im allgemeinen zwischen 0,5 und 2 Å; höher ist sie für die spektral günstig liegenden Linien der Resonanzspektra, sinkt dagegen für die Kanten diffuser Banden bis zu 3 bis 4 Å.

Die Hauptschwierigkeit der Arbeit lag in der geringen Intensität des Fluoreszenzlichtes.

Als Lichtquelle für monochromatische Erregung kommt daher der Hg-Bogen an erster Stelle in Frage. Da es in seinem Spektrum für alle drei Dämpfe eine genügende Zahl von fluoreszenzerregenden Linien gibt, so wurde für die Untersuchungen ausschließlich diese Lichtquelle benutzt.

Für Erregung der gesamten Bandenfluoreszenz wurde ein Kohlenbogen und ein Eisenbogen benutzt. Für Absorptionsaufnahmen diente eine Nernstlampe oder ein Kohlenbogen bei geringer Belastung, dessen Banden- und Linienemission in den in Frage kommenden Gebieten wenig stört.

Die meisten Aufnahmen der Resonanzspektra sind mit 5- bis 10 stündiger Expositionszeit gemacht, es gelang jedoch zum Schluß der Arbeit, durch Anwendung von Linsen mit geringer Brennweite und besonders durch Benutzung einer Heraeus-Quecksilberpunktlampe die Expositionszeiten wesentlich zu verkürzen. Die Punktlampe hat einerseits den Vorteil der viel größeren Flächenhelligkeit und ermöglicht dadurch eine größere Konzentrierung der Lichtenergie im erregenden Strahlenbündel; andererseits kann man bei Benutzung einer Punktlampe das erregende Strahlenbündel so eng machen, daß das diffus zerstreute Licht von dem Fluoreszenzlicht ohne weiteres durch die Länge der Linien auf den Aufnahmen zu unterscheiden ist.

Da mehrere Linien des Hg-Bogens gleichzeitig R-Serien erregen, so war es zur richtigen Einordnung der einzelnen Linien zu Serien nötig, das erregende Licht spektral zu zerlegen.

Diese Zerlegung wurde aber wegen der damit verbundenen Schwächung der Lichtintensität nur für orientierende Versuche benutzt.

I. Tellur.

Resonanzspektra. Das Gebiet der Bandenabsorption erstreckt sich im Tellur von etwa $\lambda = 3800$ Å bis ins Rot hinein. Bei niedrigen Drucken erscheint nur der ultraviolette Teil dieser Absorption, bei Erhöhung des Druckes rückt diese weiter nach Rot zu. Weiter unten wird das Absorptionsspektrum ausführlich behandelt, zunächst aber sollen die Resonanzspektra besprochen werden, weil diese für die Einordnung jener maßgebend waren.

Es ist nach der Theorie von Lenz [1]) zu erwarten, daß jedes in das Absorptionsgebiet fallende monochromatische Licht imstande sei, eine

---

[1]) W. Lenz, Phys. ZS. **21**, 691, 1920.

R-Serie zu erregen. Tatsächlich ist es für die drei in Betracht kommenden starken Linien des Hg-Bogens: $\lambda = 4046$, $\lambda = 4359$ und $\lambda = 5461$ Å der Fall.

Die weitaus stärkste dieser *R*-Serien ist die mit der Linie 4359 erregte. Diese Serie wurde mit dem großen 2-Prismenspektrographen aufgenommen [Fig. 1 (a) ist eine Reproduktion dieser Aufnahme] und mit möglichst großer Genauigkeit ausgemessen. Nach dieser Ausmessung ist die Formel berechnet:

$$\nu = 22937 - 246{,}2\, m + 0{,}53\, m^2, \tag{1}$$

m bedeutet hier die Nummer der *R*-Linie, berechnet von der erregenden Linie nach längeren Wellen, ν seine Wellenzahl, 22937 ist die Wellenzahl der erregenden Linie 4359. In Tabelle 1 (Spalte a und b) sind die gemessenen und berechneten Werte der Wellenzahlen angegeben, nebst

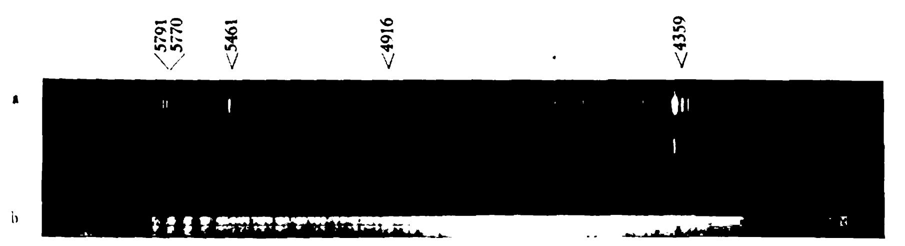


Fig. 1.

a: *R*-Serie des Tellurs erregt mit $\lambda = 4359$ Å.
b: Fluoreszenzspektrum des Tellurs erregt mit weißem Licht.

Differenzen beider; man sieht, daß die Formel mit ziemlich guter Genauigkeit die *R*-Serie wiedergibt.

Nach der Lenzschen Theorie gibt der Koeffizient des linearen Gliedes den Abstand der Kernschwingungsniveaus im unteren Zustande, der Koeffizient des quadratischen Gliedes ist ein Maß der Anharmonie der Bindung der Atome im Molekül. Die besprochene *R*-Serie, welche weiter als Serie *A* bezeichnet wird, hat vier antistokessche Glieder; die Betrachtung des Absorptionsspektrums berechtigt, wie unten gezeigt wird, das vierte antistokessche Glied dem Übergang zum nichtschwingenden Zustand zuzuordnen, die erregende Linie wird somit von Molekülen im vierquantigen Kernschwingungszustand absorbiert.

Die Formel (1) läßt sich somit in die Form:

$$\nu = 23930 - 250{,}4\, n + 0{,}53\, n^2 \tag{2}$$

Tabelle 1. R-Serie A erregt mit $\lambda = 4359$ Å ($22937\ cm^{-1}$) im Tellurdampf.

n	Begleitlinien			a Zentralgruppe		Begleitlinien			b Zentralgruppe	
				beob.	Int.				ber.	$b-a$
0				23 925	0				23 930	+ 5
1				23 680	0				23 680	0
2				23 432	2				23 432	0
3				23 184	5				23 184	0
4				**22 937**					**22 937**	0
5		22 710		22 691	5		22 674		22 691	0
6		22 465		22 447	3		22 429		22 447	0
7			22 210	22 203	5				22 203	0
8			21 965	21 958	5				21 960	+ 2
9		21 738	21 730	21 722	2	21 715	21 708		21 719	— 3
10			21 490	21 480	3				21 479	— 1
11				21 242	4				21 240	— 2
12		21 020	21 010	21 000	1				21 000	0
13		20 782	20 773	20 763	1				20 764	+ 1
14			20 536	20 528	2				20 528	0
15				20 294	1				20 293	— 1
16		20 072		20 057	1		20 040		20 059	+ 2
17		19 850	19 837	19 826	2				19 826	0
18				19 593	2				19 594	+ 1
19	19 396	19 380		19 365	0				19 363	— 2
20	19 171	19 152		19 134	1				19 134	0
21	18 937	18 921		18 904	2		18 889	18 874	18 905	+ 1
22				18 677	1				18 677	0
23									18 451	
24	18 261	18 213		18 226	1		18 209	18 194	18 225	— 1
25		18 026		18 003	2		17 987		18 000	— 3
26				17 778	1		17 760		17 777	— 1
27									17 554	
28									17 333	
29				17 112	1		17 094		17 113	+ 1
30				16 891	1		17 870		16 891	+ 3
31				(*)					16 676	
32				(*)					16 458	
33				(*)					16 242	
34				16 028	1		16 006		16 028	0
35				15 810	0		15 788		15 814	+ 4
36				15 599	0		15 580		15 601	+ 2
37				15 388	0		15 370		15 389	+ 1
38				15 183	0		15 160		15 179	— 4

(*) Die Linien liegen im Gebiet des Sensibilitätsminimums der Platte.

bringen [1]), wo jetzt n direkt die Quantenzahl der Kernschwingung, welche das Molekül nach Emission der Linie ν im normalen Zustand annimmt,

[1]) Genaue Messungen im Jod (Mecke, ZS. f. Phys. 7, 73, 1921) haben gezeigt, daß die R-Spektra besser durch eine kubische Gleichung dargestellt werden, wobei der Koeffizient bei n^3 sehr klein ist. Wenn das auch für Tellur der Fall wäre, so würde beim Übergang von der Formel (1) zur Formel (2) auch der Koeffizient von n^2 sich etwas verändern.

ist, und 250,4 die erste Kernschwingungsfrequenz [1]) im normalen Zustand angibt.

Die in Tabelle 1 angegebenen Intensitäten sind nur sehr roh abgeschätzt, sie haben wie alle übrigen in dieser Arbeit mitgeteilten Intensitätsangaben nur den Zweck, qualitativ den Intensitätsgang in einer Serie anzudeuten, ohne die wirklichen Verhältnisse wiederzugeben; so besitzen die stärksten Glieder der Serie A, welche in Tabelle 1 mit 5 bezeichnet sind, mindestens die 20fache Intensität der letzten, mit 1 bezeichneten.

Die Intensität der erregenden Linie selbst ist nicht angegeben, da sie wegen des diffus zerstreuten Lichtes nicht abgeschätzt werden konnte; doch scheint es, daß sie in Emission vor den Nachbarlinien nicht wesentlicht bevorzugt ist, was auch in anderen Serien der Fall zu sein scheint.

Ebenso wie in den R-Serien des Jods haben auch die Linien dieser R-Serie keine einfache Struktur. Erstens sind sie nicht alle gleich scharf, einige erscheinen eher als schmale Banden, mit einer ziemlich scharf definierten Kante auf der kurzwelligen Seite; zweitens sind mehrere Linien der R-Serie in ziemlich regelmäßigen Abständen von schwachen Begleitlinien umgeben. In der Tabelle 1 sind rechts und links von den Hauptlinien der R-Serie die Wellenzahlen dieser Begleitlinien angegeben.

Es sind somit drei Erscheinungen, welche im R-Spektrum des Tellurs zunächst auffallen — die Intensitätsverteilung auf einzelne Linien, die Unschärfe der Linien und das Auftreten von Begleitlinien. Diese Erscheinungen beobachtet man in allen Serien, sie sind auch im Jod bekannt und theoretisch gedeutet worden.

Was zunächst die Intensitätsverteilung betrifft, so hat man ihre Deutung, wie Lenz [2]) gezeigt hat, in der Störung des Leuchtelektrons durch Kernschwingung zu suchen. Durch korrespondenzmäßige Betrachtung gelang es Lenz, im Prinzip das Vorkommen großer Quantensprünge und die Intensitätsschwankungen zu erklären, für einen quantitativen Vergleich der Theorie mit der Erfahrung reichen die bisherigen Kenntnisse, sowohl theoretische wie experimentelle, noch nicht aus.

Die Analogie mit Jod läßt auch die zweite der oben erwähnten Erscheinungen deuten. Wenn man nicht besondere Maßnahmen trifft (schwache Belastung, magnetische Ablenkung, Wasserkühlung), so können

[1]) Eigentlich ist es keine Frequenz, sondern die in cm^{-1} gemessene Wellenzahl der ersten Kernschwingung; seine Frequenz ist $250,4 \cdot 3 \cdot 10^{10} sec^{-1}$. Der Ausdruck Kernschwingungsfrequenz hat sich aber eingebürgert.

[2]) W. Lenz, ZS. f. Phys. **25**, 299, 1924.



die Linien des Hg-Bogens mehrere Linien des Absorptionsspektrums überdecken, erregen also gleichzeitig mehrere R-Spektra. Zur Erklärung des Auftretens neuer antistokesscher Glieder bei Erhöhung der Temperatur hat zuerst Pringsheim[1]) angenommen, daß diese von der erregenden Linie überdeckten Absorptionslinien verschiedenen Banden angehören; die entsprechenden Übergänge gehen somit von verschiedenen unteren Kernschwingungsniveaus aus, und die resultierenden R-Serien können deshalb eine verschiedene Zahl antistokesscher Linien haben. Diejenigen, welche mehr antistokessche Glieder haben, werden bei höherer Temperatur bevorzugt, da sie durch Absorption von höheren Kernschwingungsniveaus des Normalzustandes entstehen.

Die ersten Glieder der verschiedenen Serien werden eng beieinander liegen, die weiteren werden auseinandergehen und bedingen dadurch das bandenartige Aussehen der ganzen Gruppe.

Mit den verwendeten Spektralapparaten war es nicht möglich, die Hauptlinien der R-Serie aufzulösen; da die Bandenstruktur bis jetzt nicht analysiert ist, ist es auch nicht möglich zu sagen, wieviel Absorptionslinien von der Linie 4359 überdeckt sind. Auch bei Beleuchtung des Tellurs mit einem wassergekühlten Hg-Bogen änderte sich das Aussehen des Spektrums nicht wesentlich (allerdings konnte die Aufnahme nur mit dem kleineren Spektrographen gemacht werden). Das bedeutet, daß auch die enge Hg-Linie noch mehrere Linien des Absorptionsspektrums bedeckt.

Jede R-Serie muß nach der Lenzschen Theorie aus Dubletts bestehen; im Jod zeigt die bekannte, viel untersuchte Serie, erregt mit der Linie 5461, sehr schön solche Dublettstruktur. Da die Linie 5461 mehrere Absorptionslinien des Jods bedeckt, so besteht diese Serie aus einem System von vielen Dubletts. Ebenso verwickelt ist das R-Spektrum des Tellurs.

Die nicht aufgelöste Zentralgruppe, in welcher eine Komponente jeder Dublettserie liegt, erscheint in den Aufnahmen entweder als breite Linie oder als schmale Bande; daneben befindet sich eine Reihe von meistens sehr viel schwächeren Begleitlinien, welche ziemlich symmetrisch die Zentralgruppe umgeben. Die Regelmäßigkeit der Anordnung der Begleitlinien zeigt die Betrachtung der Platten in viel größerem Maße als die gemessenen Werte (Tabelle 1), weil bei den Abständen von 10 bis 20 cm^{-1} der mögliche Fehler von 3 bis 4 cm^{-1} schwer ins Gewicht fällt. Diese Begleitlinien stellen die zweite Komponente der

[1]) P. Pringsheim, ZS. f. Phys. 7, 206, 1921.

Dublettserien dar. Jede starke, bandenartige Zentralgruppe hat einen schwachen, schmalen Begleiter auf der kurzwelligen Seite im Abstand von 9 cm^{-1} (im Mittel für alle Gruppen). Jede schmale Zentralgruppe ist symmetrisch von zwei oder vier Begleitlinien umgeben (mehrere andere sind noch in einigen Gruppen schwach angedeutet), welche sich im Abstand von 18 cm^{-1} und 34 cm^{-1} (in Mittel für alle Gruppen) von der Zentrallgruppe befinden.

Von den sieben letzten Gruppen ist neben der Zentralgruppe nur eine kurzwellige Begleitlinie vorhanden.

Es ist bemerkenswert, daß die Abstände 9, 18, 34 der Begleitlinien von der Zentralgruppe sich nahezu wie 1 : 2 : 3 verhalten. Auch im Jod vermutet Mecke[1]), welcher die Struktur der R-Gruppen besonders ausführlich untersucht hat, ganzzahlige Beziehungen zwischen Dublettabständen verschiedener Serien. Im Gegensatz zu Jod, in welchem nach Wood die Zentralgruppe und die Begleitlinien den gleichen Intensitätsgang aufweisen, ist das in Tellur nicht der Fall; so sind gerade bei der schwachen Zentralgruppe $n = 24$ die Begleitlinien relativ stark, nahezu gleich stark mit jener. Lenz[2]) und Kratzer und Sudholt[3]) haben gezeigt, daß die genaue Kenntnis der Dublettabstände die Möglichkeit gibt, falls die Struktur der Bandenspektra bekannt ist, die Trägheitsmomente des Moleküls zu berechnen. Da die letzte Voraussetzung für Tellur noch nicht erfüllt ist, ist es vorläufig nicht möglich, ihre Theorie anzuwenden. Dazu wäre auch eine größere Auflösung erforderlich. Diese Theorie ist in der letzten Zeit von Kemble und Witmer[4]) vertieft worden; ihre Arbeit enthält auch zugleich eine sehr anschauliche Darstellung der Dublettentstehung und eine theoretische Erklärung für die nahezu ganzzahligen Verhältnisse der Dublettabstände.

Es ist nach der Lenzschen Theorie zu erwarten, daß sämtliche Resonanzserien durch dieselbe Formel wiedergegeben werden, wenn man als Linie nullter Ordnung die Linie wählt, welche dem Übergang zum nichtschwingenden Zustand entspricht[5]). Die Formeln für verschiedene

[1]) R. Mecke, ZS. f. Phys. **7**, 73, 1921.

[2]) W. Lenz, Phys. ZS. **21**, 691, 1920.

[3]) W. Kratzer und E. Sudholt, ZS. f. Phys. **33**, 144, 1925.

[4]) E. C. Kemble und E. E. Witmer, Phys. Rev. **28**, 633, 1926.

[5]) Da verschiedene Serien verschiedenen Rotationszuständen entsprechen, so ist dies nur angenähert richtig. Der Unterschied, welcher aus diesem Grunde zwischen den Formeln für verschiedene R-Serien besteht, dürfte aber bei der verwandten Dispersion innerhalb der Berechnungsfehler liegen. Nach der Analyse von Loomis (Phys. Rev. **29**, 112, 1927) entsprechen ja die von der grünen Hg-Linie



Resonanzserien würden sich dann nur um eine konstante Wellenzahl unterscheiden, da diese von verschiedenen oberen Energieniveaus ausgehen können.

Wenn man somit die Linien einer Resonanzserie richtig numeriert hat, so lassen sich alle anderen dadurch numerieren, daß man die in Wellenzahlen dargestellte Serie mit der ersten zur Deckung bringt; dann entsprechen die zusammenfallenden Linien beider Serien Übergängen zu denselben unteren Kernschwingungsniveaus. Die Tabelle 2 enthält die beobachteten und berechneten Werte für die Serien, erregt mit $\lambda = 4046$ und $\lambda = 5461$. Die Berechnung erfolgte mit Hilfe der Formel (2), nachdem jede Serie zunächst durch Vergleich mit der Serie A richtig numeriert war. Die Übereinstimmung scheint befriedigend zu sein, da die letzten Glieder beider Serien sehr schwach und diffus sind.

Tabelle 2. *R*-Serien im Tellur.

Serie *C*. Erregende Linie 5461 (18 307)			
n	Beob.	Int.	Ber.
9	20 199	1	20 200
10	19 958	1	19 960
11	19 720	2	19 721
12	19 482	2	19 481
13	19 245	2	19 245
14	19 009	2	19 009
15	18 774	2	18 774
16	185 ⟨ 44 55	2	18 540
17	**18 307**		18 307
18	18 076	2	18 075
19	17 837	1	17 844
20	17 595	0	17 615

Serie *B*. Erregende Linie 4046 (24 705)			
n	Beob.	Int.	Ber.
3	**24 705**		24 705
4	—		24 458
5	24 210	3	24 212
6	23 971	0	23 968
7	23 724	2	23 724
8	23 482	1	23 481
9	23 240	1	23 240
10	22 997	2	23 000
11	—		22 761
12	225 ⟨ 23 15	1 1	22 521
13	—		22 285
14	220 ⟨ 50 39 29	1 1 1	22 049
15	21 ⟨ 801 792	0 0	21 814
16	—		21 580
17	213 ⟨ 58 47 38 27 17	1 1 1 1 1	21 347
18	—		21 115
19	208 ⟨ 73 62 50	0 0 0	20 884

erregten *R*-Serien ganz verschiedenen Rotationsniveaus, trotzdem erscheinen bei geringer Dispersion die Glieder der Serien auch in höheren Ordnungen als eine einzige Linie.

Die Formeln für diese Serien lauten:

$$\text{Serie } B \ldots \nu = 25\,451 - 250{,}4\, n + 0{,}53\, n^2 \text{ (erregende Linie 4046)},$$
$$\text{Serie } C \ldots \nu = 22\,411 - 250{,}4\, n + 0{,}53\, n^2 \text{ (erregende Linie 5461)};$$

sie entstehen aus der Formel (2) für die Serie A durch Addition von 1521 cm^{-1} bzw. durch Subtraktion von 1519 cm^{-1}, entsprechend dem Energieunterschied zwischen den oberen Zuständen bei der Rückkehr, aus welchen die entsprechende Serie entsteht.

Diese neuen Serien zeigen in ihrem Bau keinen wesentlichen Unterschied gegenüber der oben besprochenen. Die Serie B besteht auch aus vielen Linien, nur ist hier die Zentralgruppe von den Begleitlinien der Intensität nach nicht wesentlich verschieden. Die ersten Glieder dieser Serie sind mit dem Quarzspektrograph aufgenommen und sind wegen ihrer Lage im spektral ungünstigen Gebiet nicht aufgelöst. Die Abstände der Begleitlinien von der Zentralgruppe sind auch hier im Mittel gleich 10 cm^{-1}. Die Serie C liegt auch wieder im ungünstigen Spektralbereich; mit Sicherheit ist in ihr nur ein Dublett gemessen, wieder mit nahezu demselben Abstand von 11 cm^{-1}, wobei beide Linien des Dubletts gleich stark sind.

Was die Intensitätsverhältnisse in diesen Serien betrifft, so zeigen beide Besonderheiten, welche zu theoretischen Betrachtungen Anlaß geben. Die Linie 4046, welche die Serie B erregt, entspricht dem Übergang zum dreiquantigen Kernschwingungszustand; die Übergänge zu den tieferen Zuständen fehlen in dieser Serie, wohl wegen der Stärke der Selbstabsorption in den betreffenden Gebieten [diese Erscheinung ist auch im Jod bekannt und von Pringsheim[1]) untersucht worden]. Der Übergang zum nächsthöheren vierten Niveau fehlt ebenfalls, der zu dem fünften dagegen ist außerordentlich stark, wahrscheinlich stärker als die erregende Linie selbst; der sechste ist nur .schwach angedeutet, der siebente wieder sehr stark usw.

Dymond[2]), welcher ähnliche Serien mit alternierenden Intensitäten im Jod beobachtet hat, bemerkt, daß die Intensitätsverhältnisse in den R-Serien sich gesetzmäßig mit der erregenden Linie verändern. Dasselbe ist auch im Tellur der Fall, da $\lambda = 4046$ ein Spektrum erregt mit sehr großen Intensitätsschwankungen; $\lambda = 4359$ ein solches mit geringer,

---

[1]) P. Pringsheim, ZS. f. Phys. **8**, 126, 1922.
[2]) E. G. Dymond, ZS. f. Phys. **34**, 553, 1925.

aber doch noch recht großer Unregelmäßigkeit; das Spektrum, erregt mit $\lambda = 5461$, ist bereits ziemlich regelmäßig.

Interessanter in Hinsicht auf die Intensitätsverteilung ist die Serie C, erregt mit der Linie 5461; in ihr sind nämlich die antistokesschen Glieder intensiver und zahlreicher als die positiven.

In der Serie A sind vier antistokessche und 34 positive Glieder beobachtet; dagegen nur fünf positive und zehn antistokessche in der Serie C (in der Tabelle 2 sind nur die mit Sicherheit gemessenen angegeben). Diese Serie entsteht nur bei höheren Drucken, bei welchen die Absorption auch im grünen Spektralgebiet genügend stark ist. Die erregende Linie 5461 wird von Molekülen im 17quantigen Kernschwingungszustand absorbiert; daß diese Absorption und deshalb auch die erregte Serie schwach ist und nur bei höheren Drucken entsteht, ist klar, da nur sehr wenige Moleküle sich bei der Temperatur 500 bis 600°, bei welcher die Beobachtungen gemacht sind, in diesem Zustand befinden[1]).

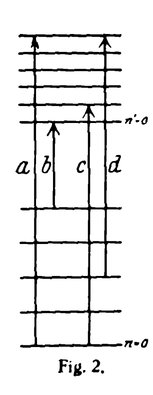


Fig. 2.

Bei der Betrachtung verschiedener R-Serien sieht man, daß, je weiter nach Rot die erregende Linie liegt, desto zahlreicher die antistokesschen Glieder sind. Fig. 2 zeigt schematisch das Energieniveauschema für den unteren und oberen Zustand. Die kurzwelligste Erregung wird Übergänge von dem tiefsten unteren zu dem höchsten oberen Niveau bewirken (Pfeil a), umgekehrt die langwelligste Erregung (Pfeil b). Man sieht, daß bei der darauffolgenden Rückkehr in den normalen Zustand, außer der erregenden Linie selbst, im ersten Falle nur positive, im zweiten nur antistokessche Glieder möglich sind. Es ist zu erwarten, daß bei Erregung zwischen diesen Extremen entweder die positiven oder die antistokesschen Glieder das Übergewicht haben werden.

Diese Folgerung der Theorie scheint mir auch durch Messungen von Dymond[2]) im Jod und besonders durch zahlreiche Messungen von Wood und Hackett[3]) im Natrium bestätigt zu sein. In Tabelle 3 sind die Zahlen der positiven und antistokesschen Glieder für einige von Wood

[1]) Nach Oldenberg (ZS. f. Phys. **18**, 1, 1923) kann die Zahl solcher Moleküle größer sein, als gaskinetisch zu erwarten ist, da die erregten Moleküle, wie das R-Spektrum zeigt, teilweise nach höheren Kernschwingungsniveaus kehren und dort eine größere Lebensdauer besitzen, da ihre Energie nicht durch Strahlung abgegeben werden kann.

[2]) E. G. Dymond, ZS. f. Phys. **34**, 553, 1925.

[3]) R. W. Wood und F. E. Hackett, Astrophys. Journ. **30**, 339, 1909.

und Hackett untersuchte Serien angegeben, wobei nur solche gewählt wurden, deren Einordnung eindeutig erscheint[1]).

Die Beziehungen zwischen der Lage der erregenden Linie und dem Aussehen des *R*-Spektrums wird bei der Behandlung der *R*-Spektra im Selen näher besprochen. Hier sei nur darauf hingewiesen, daß es sehr wohl möglich ist, daß zwei nahe beieinander liegende Linien *R*-Spektra

Tabelle 3. Zahl der positiven und antistokesschen Glieder in *R*-Spektra des Natriums (nach Wood und Hackett).

Erregende Linie	Zahl der antistokesschen Glieder	Zahl der positiven Glieder
4800	1	14
4934	2	10
4972	3	6
5006	2	7
5153	7	6
5167	3	1
5173	8	2
5184	9	3
5209	7	3
5218	9	2

erregen, welche verschiedene Zahl antistokesscher Glieder haben. Diese Möglichkeit ist durch die gleichlangen Pfeile *c* und *d* in Fig. 2 angedeutet; sie ist z. B., wie Pringsheim[2]) und neuerdings Loomis[3]) gezeigt hat, in der Zentralgruppe der *R*-Serie 5461 im Jod verwirklicht.

Der Einfluß von Temperatur, Druck und Fremdgaszumischung auf die *R*-Serien wird weiter im Anschluß an analoge Betrachtungen über Absorptions- und Fluoreszenzspektra besprochen.

Absorption des Tellurdampfes. Das Absorptionsspektrum des Tellurs besteht aus einem System von breiten, meistens diffusen, nach Rot abschattierten Banden.

Ältere Angaben[4]) über die Absorption des Tellurs sprechen von einer Veränderung des Aussehens des Spektrums mit Änderung der Temperatur und des Druckes. Es ist theoretisch zu erwarten, daß die Häufigkeit verschiedener Übergänge durch Druck und Temperatur beeinflußt wird, zunächst schon deshalb, weil die Verteilung auf verschiedene

[1]) Diese sehr interessanten Serien bilden zurzeit den Gegenstand einer neuen Untersuchung.

[2]) P. Pringsheim, ZS. f. Phys. **7**, 206, 1921.

[3]) W. Loomis, Phys. Rev. (2) **29**, 112, 1927.

[4]) F. Diestelmeier, ZS. f. wiss. Phot. **15**, 18, 1916; E. J. Evans, Astrophys. Journ. **36**, 228, 1912.

Anfangszustände von der Temperatur abhängig sein muß. Es ist theoretisch dagegen nicht zu erwarten, daß durch Druck- und Temperaturänderungen neue Übergangsmöglichkeiten geschaffen werden, sofern keine Dissoziation oder Bildung von mehratomigen Molekülen stattfinden. Diese Änderungen können deshalb nur insofern das Absorptionsspektrum beeinflussen, als dadurch die Intensitäten im Spektrum anders verteilt werden.

Es wurde deshalb zunächst gezeigt, daß alle Veränderungen des Spektrums tatsächlich auf Intensitätsänderungen beschränkt sind. Dazu diente eine Reihe von Aufnahmen, bei welchen die Temperatur konstant auf 700° gehalten wurde und der Druck von 10^{-1} bis 20 mm variierte. Eine andere Reihe von Aufnahmen wurde bei konstanten Temperatur- und Druckverhältnissen (700° und 1 mm Druck), aber mit verschiedenen Expositionszeiten gemacht. Bei richtiger Wahl der Expositionszeiten zeigen beide Reihen von Aufnahmen vollständige Identität. Verminderung der Expositionszeit hat durchaus denselben Einfluß auf das Aussehen des Spektrums wie Vergrößerung des Druckes, indem neue Banden im Rot erscheinen, dagegen die stärkeren kurzwelligen Banden scheinbar in kontinuierliche Absorption übergehen. Somit besteht der Einfluß der Druckvergrößerung darin, daß die Stärke aller Banden gleichmäßig vergrößert wird.

Der Temperatureinfluß besteht ebenfalls in Änderung der Intensitätsverteilung (darauf komme ich weiter unten zu sprechen) und somit kann man alle gemessenen Banden dem Molekül Te_2 zuschreiben.

Für die Ausmessung des Spektrums wurden Platten benutzt, welche bei denselben Druck- und Temperaturverhältnissen, aber mit verschiedenen Expositionszeiten aufgenommen waren. Die Genauigkeit der Ausmessung übersteigt nicht 1 Å für die scharfen Kanten, und verkleinert sich auf 3 bis 4 Å für die diffusen. Soweit Diestelmeier[1]) die Kanten ausgemessen hat, stimmen seine Messungen mit meinen überein. Die Wellenzahlen und Wellenlängen der Bandenkanten, sowohl in Absorption wie in Fluoreszenz, sind in der Tabelle 4 angegeben.

Es sind nach der Theorie zwei Mannigfaltigkeiten von zusammengehörenden Kantenserien zu erwarten: die eine, welche Übergängen von denselben unteren zu sämtlichen oberen Energieniveaus entspricht, die andere, welche von sämtlichen unteren zu einem bestimmten oberen führt. Die Analyse des Kantensystems ermöglicht somit, das Niveauschema beider Zustände anzugeben.

---

[1]) F. Diestelmeier, ZS. f. wiss. Phot. **15**, 18, 1916.

Statt der mehr zufälligen Bezeichnung Querserien und Längsserien, welche Mecke[1]) für solche zusammengehörenden Serien bei analogen Untersuchungen im Joddampf eingeführt hat, wird hier die Serie, welche einem gemeinsamen oberen Niveau entspricht, Serie $n' = \text{const}$ genannt,

Tabelle 4.

Kanten des Absorptions- und des Fluoreszenzspektrums des Tellurs.

λ ist aus ν berechnet, indem der Mittelwert aus Absorptions- und Fluoreszenzmessungen gebildet und auf 1 Å abgerundet ist.

Wellenzahl		Wellenlänge	Wellenzahl		Wellenlänge	Wellenzahl		Wellenlänge	Wellenzahl		Wellenlänge
Abs.	Fl.		Abs.	Fl.		Abs.	Fl.		Abs.	Fl.	
17649		5664	20300	20300	4925		22114	4521	23390	23412	4272
17759		5630	20379	20378	4906	22141	22138	4515	23444	23439	4265
17806		5614	20454	20456	4887	22154	22151	4513	23496	23494	4255
17889		5588	20545	20534	4867	22205	22200	4503	23532		4248
18121		5517	20619	20615	4849	22227	22227	4498	23600	23595	4236
18215		5488	20698	20694	4830	22315	22313	4480	23647	23654	4227
18251		5478	20783	20775	4811	22377	22356	4470	23690		4220
18362		5444	20857	20856	4793	22385	22381	4467	23748	23758	4209
18422		5427	20942	20935	4774	22411	22414	4460	23796		4201
18512		5400	21022	21020	4756	22470	22445	4451	23836		4194
18584		5387	21097	21095	4739	22480	22478	4447	23902	23900	4183
18651		5360	21185	21182	4719		22507	4442	23944		4175
18749		5332	21262	21260	4702	22549	22535	4435	24052		4156
18787		5321	21340	21343	4684	22580	22582	4427	24080		4152
18892	18907	5289	21421	21422	4667	22608	22602	4423	24200		4131
18965		5271	21506	21509	4648	22631	22633	4417	24231		4126
19041	19041	5250	21578	21584	4632	22671	22665	4410	24342		4107
19121	19121	5228		21631	4622	22692	22690	4406	24486		4083
19178		5213		21651	4617	22752	22751	4394	24632		4059
19277	19281	5185	21667	21665	4614	22789	22785	4387	24779		4035
19355	19360	5164	21749	21740	4594	22835	22840	4377	24916		4012
19430	19428	5145		21775	4591	22853	22849	4375	25050		3991
19510	19505	5123	21806	21802	4585	22878	22893	4369	25179		3970
19588	19590	5103	21811	21819	4583	22944	22936	4358	25302		3951
19682	19666	5081		21888	4567	22994	22992	4348	25427		3932
19760	19749	5061	21905	21902	4565	23039	23032	4340	25545		3914
19812	19826	5045	21915	21895	4564	23092	23094	4329	25669		3895
19918	19905	5021	21955	21955	4553	23132	23133	4322	25789		3876
19973	19987	5004	21973	21972	4550	23190	23190	4311	25899		3860
20058	20061	4984		22020	4540	23241	23260	4300	26001		3845
20148	20140	4962	22049	22047	4534	23290	23300	4291	26092		3831
20223	20221	4944	22067	22067	4530	23346	23341	4283			

diejenige, welche ein gemeinsames unteres Niveau hat, als Serie $n = \text{const}$ bezeichnet. Eine bestimmte Serie wird (wie das schon Mecke gemacht hat) mit Serie $n = i$ bzw. Serie $n' = i$ bezeichnet, wobei i die Quantenzahl der Kernschwingung des für die Serie konstanten Niveaus ist.

[1]) R. Mecke, Ann. d. Phys. **71**, 104, 1923.

Tabelle 5. Kantenschema des Absorptionsspektrums des Tellurs.

n \ n'	0	Int.	Δν	1	Int.	Δν	2	Int.	Δν	3	Int.	Δν	4	Int.	Δν	5	Int.	Δν	6	Int.	Δν	7	Int.	Δν	8	Int.	Δν
0	22 671	1	154	22 835	1	159	22 994	2	138	23 132	2	158	23 290	2	154	23 444	2	156	23 600	3	148	23 748	3	154	23 902	3	150
1	22 411	1	169	22 580	2	172	22 752	2	126	22 878	3	161	23 039	3	151	23 190	3	156	23 346	4	150	23 496	4	151	23 647	4	149
2	22 154	1	161	22 315	2	165	22 480	3	151	22 631	3	158	22 789	3	155	22 944	4	148	23 092	4	149	23 241	4	149	23 390	3	142
3	21 915	1	152	22 067	4	160	22 227	4	158	22 385	3	164	22 549	3	143	22 692	2	161	22 853	1							
4				21 811	4	162	21 973	4	168	22 141	1		—			22 470	1	138	22 608	1							
5				21 578	*	171	21 749	2	156	21 905	3	144	22 049	2	156	22 205	1	172	22 377	1							
6				21 340	3	166	21 506	3	161	21 667	3	139	21 806	1	149	21 955	1										
7				21 097	3	165	21 262	3	159	21 421	3	157	21 578	*													
8				20 857	3	165	21 022	2	163	21 185	2																
9				20 619	3	164	20 783	2	159	20 942	2																
10				20 379	2	166	20 545	2	153	20 698	2																
11				20 148	2	152	20 300	2	154	20 454	2																
12				19 918	2	140	20 058	2	165	20 223	2																
13				19 682	1	130	19 812	1	161	19 973	1																
14				19 430	0	158	19 588	1	172	19 760	1																
15				19 178	0	177	19 355	0	155	19 510	0																
16				18 965	0	156	19 121	0	156	19 277	0																
17				18 749	0	143	18 892	0	149	19 041	0																
18				18 512	0	139	18 651	0	136	18 787	0																
19				18 251	0	171	18 422	0	162	18 584	0																
20				—			18 215	0	147	18 362	0																
21				17 806	0		—			18 121	0																
22							17 759	0	130	17 889	0																
23										17 649	0																

n \ n'	9	Int.	Δν	10	Int.	Δν	11	Int.	Δν	12	Int.	Δν	13	Int.	Δν	14	Int.	Δν	15	Int.	Δν	16	Int.	Δν	17	Int.	Δν
0	24 052	4	148	24 200	4	142	24 342	5	144	24 486	5	146	24 632	5	147	24 779	5	137	24 916	5	134	25 050	5	129	25 179	5	123
1	23 796	4	148	23 944	3	136	24 080	2	151	24 231	1																
2	23 532	2	158	23 690	1	146	23 836	0																			

n \ n'	18	Int.	Δν	19	Int.	Δν	20	Int.	Δν	21	Int.	Δν	22	Int.	Δν	23	Int.	Δν	24	Int.	Δν	25	Int	Δν
0	25 302	4	125	25 427	4	118	25 515	4	124	25 669	3	120	25 789	3	110	25 899	1	102	26 001	1	91	26 092	0	

Tabelle 5a. Kantenschema des Fluoreszenzspektrums des Tellurs.

n \ n'	0	Int.	$\Delta\nu$	1	Int.	$\Delta\nu$	2	Int.	$\Delta\nu$	3	Int.	$\Delta\nu$	4	Int.	$\Delta\nu$	5	Int.	$\Delta\nu$	6	Int.	$\Delta\nu$	7	Int.	$\Delta\nu$	8	Int.	$\Delta\nu$
0	22 665	1	175	22 840	0	152	22 992	*	141	23 133	0	167	23 300	0	139	23 439	0	156	23 595	0	163	23 758	0	142	23 900	0	
1	22 414	2	168	22 582	1	169	22 751	*	142	22 893	2	139	23 032	1	158	23 190	1	151	23 341	0	153	23 494	0	160	23 654	0	
2	22 151	1	162	22 313	2	165	22 478	2	155	22 633	3	152	22 785	3	151	22 936	2	158	23 094	1	166	23 260	1	152	23 412	0	
3	21 895	1	172	22 067	3	160	22 227	3	154	22 381	3	154	22 535	2	155	22 690	1	159	22 849	1	143	22 992	*				
4	21 651	1	168	21 819	3	153	21 972	3	156	22 138	2		—			22 445	1	157	22 602	2	149	22 751	*				
5				21 584	*	156	21 740	*	162	21 902	3	145	22 047	1	153	22 200	2	156	22 356	1	151	22 507	2				
6				21 343	*	166	21 509	2	156	21 665	3	137	21 802	1	153	21 955	2	159	22 114	0		—					
7				21 095	2	165	21 260	3	162	21 422	3	162	21 584	*	156	21 740	*	148	21 888	1	132	22 020	2				
8				20 856	3	164	21 020	3	162	21 182	3	161	21 343	*					21 631	2	144	21 775	1				
9				20 615	3	160	20 775	2	160	20 935	1																
10				20 378	3	156	20 534	2	160	20 694	1																
11				20 140	2	160	20 300	2	156	20 456	2																
12				19 905	3	156	20 061	1	160	20 221	3																
13				19 666	2	160	19 826	2	161	19 987	3																
14				19 428	2	162	19 590	2	159	19 749	3																
15							19 360	2	145	19 505	3																
16							19 121	2	160	19 281	2																
17							18 907	2	134	19 041	2																

n Quantenzahl der Kernschwingung im Normalzustand.

n' Quantenzahl der Kernschwingung im erregten Zustand.

0 bedeutet sehr schwach, 1 schwach, 2 mittelstark, 3 stark, 4 sehr stark.

Die mit einem * versehenen Banden können zu zwei verschiedenen Serien zugeordnet werden, ihre Intensität ist deshalb nicht angegeben.

Die Serien $n' = \text{const}$ sollen, wie unten gezeigt wird, durch nahezu dieselbe Formel darstellbar sein wie die Resonanzserien, welche ja auch von einem oberen zu verschiedenen unteren Zuständen führen. Die Kenntnis der Resonanzserien erleichtert demnach das Ausfinden dieser zusammengehörenden Kantenserien. Das Ausfinden der Serien $n = \text{const}$ ist dadurch erleichtert, daß eine dieser Serien ganz isoliert am äußersten violetten Ende des Spektrums liegt; die Zusammengehörigkeit ihrer Kanten ist unzweideutig durch ihr Aussehen und durch die gleiche Intensitätsveränderung bei Erhöhung der Temperatur festgestellt.

Man kann somit alle Kanten des Bandensystems in ein Kantenschema einordnen, wie in der Tabelle 5 dargestellt wird. n' bedeutet die Quantenzahl der Kernschwingung im oberen Zustand, n die Quantenzahl im unteren Zustand. Die horizontalen Reihen stellen Serien $n = \text{const}$, die vertikalen Serien $n' = \text{const}$ dar. Die oberste horizontale Serie scheint tatsächlich die erste zu sein; denn es ist aus Analogie mit den übrigen Serien zu erwarten, daß eine in Tabelle 5 in einer noch höheren Horizontalreihe einzuordnende Serie große Intensität besitzen und weiter nach Violett, in einem Gebiet, wo keine kontinuierliche Bandenabsorption zu beobachten ist, liegen müßte. Auch theoretische Gründe zwingen zu dieser Annahme; sie werden weiter unten bei der Untersuchung des Temperatureinflusses besprochen. Da diese erste Serie die kurzwelligste ist, so muß man sie Übergängen aus dem kernschwingungsfreien Zustand des nichtangeregten Moleküls zuschreiben; ihre Bezeichnung wird also Serie $n = 0$ sein.

Für die Numerierung der vertikalen Reihen, d. h. der Serien $n' = \text{const}$, hat man keinen theoretischen Ausgangspunkt; es ist aber nicht einzusehen, warum der Übergang zu dem nichtschwingenden oberen Zustand ausgeschlossen wäre, und es wurde deshalb die erste beobachtete Serie mit der Quantenzahl $n' = 0$ bezeichnet. Für die weiteren Überlegungen hat die Frage, ob diese Zuordnung die richtige ist, keine prinzipielle Bedeutung, man hätte gegebenenfalls nur die den Serien $n' = \text{const}$ zugeordnete Quantenzahl um einige Einheiten zu erhöhen.

Die Banden einer Serie $n' = i$ entstehen bei dem Übergang aus den an das i-te Kernschwingungsniveau sich eng anschließenden Rotationsniveaus zu den nach der Auswahlregel zugelassenen Rotationsniveaus, welche sich an die Kernschwingungsniveaus des Normalzustandes anschließen. Eine Resonanzserie, welche ebenfalls aus dem i-ten Niveau des erregten Zustandes ausgeht, wird in allen Banden dieser Serie an homologer Stelle liegen; die Kanten der Serie $n' = \text{const}$ müssen deshalb

durch angenähert dieselbe Formel darstellbar sein wie die R-Serien, wenn man die Numerierung beider richtig durchführt. Durch entsprechende Verschiebung in der Skale der Wellenzahlen müssen sich somit die Kanten der Serien $n' = \text{const}$ mit den gleichquantigen Linien der R-Serien zur Deckung bringen lassen. Bei der Ungenauigkeit der Kantenmessung ist das nicht eindeutig möglich, es scheint aber, daß die Übereinstimmung am besten ist, falls man das vierte antistokessche Glied der Serie A dem Übergang zum nichtschwingenden Zustand zuordnet, was andererseits dadurch gerechtfertigt wird, daß kurzwelligere Glieder nicht vorkommen. (Diese Zuordnung ist schon oben benutzt worden.)

Die nach dieser Annahme berechneten und beobachteten Werte für die drei längeren Serien $n' = \text{const}$ sind in der Tabelle 6 angegeben; die Übereinstimmung scheint befriedigend zu sein. Die Berechnung erfolgte nach derselben Methode wie die Berechnung der R-Serien aus der Serie A, d. h. es wurde die Differenz der Wellenzahl der schärfsten Kante und der gleichquantigen Resonanzlinie zu allen Werten der Serie A addiert.

Die Serien $n = \text{const}$ sind einigermaßen befriedigend durch die Formel

$$\nu = a + 163\,n' - 1\,.\,n'^2 \qquad (3)$$

darstellbar, wo n' die Quantenzahl des oberen Kernschwingungszustandes ist. Die beobachteten und berechneten Werte für die Serie $n = 0$ sind in Tabelle 6a angegeben.

Aus der Formel (2) für die R-Serien und der Formel (3) für die Kantenserien $n = \text{const}$ folgt, daß die erste Kernschwingungsfrequenz des Normalzustandes $250{,}4\ \text{cm}^{-1}$, des erregten Zustandes $163\ \text{cm}^{-1}$ ist; somit ist die Bindung der Atome im erregten Zustand lockerer als im normalen. Der Koeffizient des quadratischen Gliedes in der Formel (3) ist zu wenig gesichert, um weitere Schlüsse ziehen zu können.

Im Aussehen und in der Stärke der Banden sind gewisse Regelmäßigkeiten vorhanden. Die Banden, welche zu denselben Serien $n = \text{const}$ oder $n' = \text{const}$ gehören, zeigen eine regelmäßige Veränderung ihrer Stärke, Breite und Schärfe. Nur die ersten vier oder fünf Glieder beider Seriensysteme, d. h. nur Banden, welche Übergängen zwischen den tieferen Niveaus der beiden Zustände entsprechen, haben scharfe Kanten, weiter werden die Banden immer diffuser.

Die Serie $n' = 0$ ist schwach, doch würden, wie die Ausrechnung zeigt, ihre Banden mit denjenigen der Serie $n' = 4$ zusammenfallen; es

ist somit auch möglich, daß die dieser letzten zugeschriebenen Banden zum Teil jener angehören — die gewählte Anordnung ist in diesem Fall lediglich durch das Aussehen der Banden bedingt.

Daß die höheren Serien $n' = \text{const}$ nur aus wenigen Banden bestehen, erklärt sich möglicherweise dadurch, daß die weiteren Glieder dieser Serien viel schwächer sind und nur bei solchen Drucken erscheinen, bei welchen das ganze violette Gebiet vollständig undurchlässig wird (dafür spricht auch der Umstand, daß jene starken Banden von schwächeren, allerdings fast ganz überlagerten Banden begleitet zu sein scheinen).

In allen Serien sind die Banden ihrer Stärke nach um einen Schwerpunkt regelmäßig gruppiert. Da die Intensitätsabschätzung nur roh ist und die in der Tabelle 5 angegebenen Werte nur orientierenden Charakter haben, sind weitere Regelmäßigkeiten nicht zu verfolgen, und es ist vorläufig vielleicht als Zufall anzusehen, daß der Schwerpunkt innerhalb der einzelnen Serien sich so verschiebt, daß die Summe der Quantenzahlen in Anfangs- und Endzuständen für die entsprechenden Übergänge ungefähr dieselbe bleibt; eine Ausnahme bildet die stärkste Serie $n = 0$, für deren Schwerpunkt diese Summe viel höher liegt. Je höher bzw. tiefer die Kernschwingungsfrequenz des Zustandes ist, aus welchem der Übergang erfolgt, zu desto tieferen bzw. höheren Niveaus des anderen Zustandes führt dieser Übergang.

Zwei Unregelmäßigkeiten sind zu notieren: es fehlt der Übergang $5n \longrightarrow 5n'$, und der Übergang $5n \longrightarrow 4n'$ ist auffallend schwach.

Fox und Dobbie[1]), deren Messungen des Absorptionsspektrums des Tellurs mit den hier angegebenen ziemlich gut übereinstimmen, konnten das Spektrum noch weiter nach Rot verfolgen, bis zu $\lambda = 6284$; da nur Mittelpunkte breiter Banden gemessen sind, ist es nicht möglich, zu sagen, ob auch diese Banden sich in das Kantenschema einordnen lassen.

Bandenfluoreszenz des Tellurs bei Erregung mit weißem Licht. Diestelmeier[2]) hat die Fluoreszenz des Tellurs eingehend untersucht und die kurzwelligeren Banden ausgemessen; er hat gefunden, daß viele Banden des Absorptionsspektrums auch in Fluoreszenz auftreten. Neuere Ausmessungen zeigten, daß dies ganz allgemein der Fall ist, und daß alle Banden des Fluoreszenzspektrums auch in Absorption

[1]) J. J. Fox und J. G. Dobbie, Proc. Roy. Soc. (A) **98**, 147, 1920.

[2]) F. Diestelmeier, ZS. f. wiss. Phot. **15**, 18, 1916.

Tabelle 6. Kantenserien $n' = \text{const}$ im Tellurdampf in Fluoreszenz, Absorption, und berechnet nach der Formel: $\nu = a - 250{,}4\,n + 0{,}53\,n^2$.

n	Serie $n' = 1$			Serie $n' = 2$			Serie $n' = 3$		
	Abs.	Ber.	Fluoresz.	Abs.	Ber.	Fluoresz.	Abs.	Ber.	Fluoresz.
0	22 835	22 830	22 840	22 994	22 984	22 992	23 132	23 142	23 133
1	22 580	22 580	22 582	22 752	22 734	22 751	22 878	22 892	22 893
2	22 315	22 332	22 313	22 480	22 486	22 478	22 631	22 644	22 633
3	22 067	22 084	22 067	22 227	22 238	22 227	22 385	22 396	22 381
4	21 811	21 837	21 819	21 973	21 991	21 972	22 141	22 149	22 138
5	21 578	21 591	21 584	21 749	21 745	21 740	21 905	21 903	21 902
6	21 340	21 347	21 343	21 506	21 501	21 509	21 667	21 659	21 665
7	21 097	21 103	21 095	21 262	21 257	21 260	21 421	21 415	21 422
8	20 857	20 860	20 856	21 022	21 014	21 020	21 185	21 172	21 182
9	20 619	20 619	20 615	20 783	20 773	20 775	20 912	20 931	20 935
10	20 379	20 378	20 378	20 545	20 533	20 534	20 698	20 791	20 694
11	20 148	20 140	20 140	20 300	20 294	20 300	20 454	20 452	20 456
12	19 918	19 900	19 905	20 058	20 054	20 061	20 223	20 213	20 221
13	19 682	19 664	19 666	19 812	19 818	19 826	19 973	20 076	19 987
14	19 430	19 428	19 428	19 588	19 582	19 590	19 760	19 740	19 749
15	19 178	19 193		19 355	19 347	19 360	19 510	19 505	19 505
16	18 965	18 956		19 121	19 113	19 121	19 277	19 271	19 281
17	18 749	18 726		18 892	18 880	18 907	19 041	19 038	19 041
18	18 512	18 494		18 651	18 648		18 787	18 806	
19	18 251	18 263		18 422	18 417		18 584	18 575	
20	—	18 033		18 215	18 188		18 362	18 345	
21	17 806	17 805		—	17 959		18 121	18 117	
22				17 759	17 731		17 889	17 883	
23							17 619	17 662	

Tabelle 6a. Kantenserie $n = \text{const}$ im Tellurdampf in Fluoreszenz, Absorption, und berechnet nach der Formel: $\nu = 22\,671 + 163\,n' - 1 \cdot n'^2$.

n'	Fluoreszenz	Ber.	Absorption	n'	Fluoreszenz	Ber.	Absorption
0	22 665	22 671	22 671	13		24 621	24 632
1	22 840	22 833	22 835	14		24 757	24 779
2	22 992	22 993	22 994	15		24 891	24 916
3	23 133	23 151	23 132	16		25 023	25 050
4	23 300	23 307	23 290	17		25 156	25 179
5	23 439	23 461	23 444	18		25 281	25 302
6	23 595	23 613	23 600	19		25 407	25 427
7	23 758	23 763	23 748	20		25 531	25 545
8	23 900	23 911	23 902	21		25 653	25 669
9		24 057	24 052	22		25 773	25 789
10		24 201	24 200	23		25 891	25 899
11		24 343	24 342	24		26 007	26 001
12		24 483	24 486	25		26 121	26 092

vorhanden sind bzw. Fortsetzung der in Absorption bekannten Serien bilden, wie das auf der Tabelle 6 zu sehen ist.

Die Schwerpunkte der Serien $n' = \text{const}$ rücken gegenüber der Absorption zu höheren Energieniveaus; ihre ersten Glieder sind schwach,

wahrscheinlich wegen der starken Selbstabsorption im betreffenden Gebiet.

Die Intensitätsverhältnisse sind nicht so übersichtlich wie im Absorptionsspektrum; die dort notierten Unregelmäßigkeiten sind auch hier vorhanden, doch treten noch andere hinzu; der Grund hierfür liegt vielleicht in der ungleichen Reabsorption verschiedener Banden.

Auch in Fluoreszenz sind nur diejenigen Kanten relativ scharf, welche den Übergängen zwischen niederquantigen Niveaus beider Zustände entsprechen.

Am äußersten roten Ende des Fluoreszenzspektrums befindet sich noch ein System von breiten diffusen Banden ohne Kantenstruktur. Die Breite dieser Banden ist ungefähr 150 cm^{-1}, ihre Werte sind in der Tabelle 7, Spalte a angegeben; die Wellenzahldifferenzen zeigen, daß

Tabelle 7.

Spalte a: Maximum der breiten Banden am roten Ende des Fluoreszenzspektrums des Tellurs. Spalte b: Feinstruktur dieser Banden: Liniengruppen in den Banden 17 425 und 16 930.

a	$\Delta\nu$	b	$\Delta\nu$
		17 408	12
18 200	260	17 420	22
17 940	265	17 442	18
17 675	250	17 460	22
17 425	250	17 482	22
17 175	245	17 504	24
16 930	240	17 528	
16 790	230		
16 460	240	16 916	22
16 220	235	16 938	21
15 985	215	16 959	17
15 770		16 976	

$\Delta\nu$ im Mittel 20

diese Banden wahrscheinlich bei Übergängen zu verschiedenen unteren Niveaus entstehen; vielleicht sind sie Fortsetzungen der drei verbreiterten, ineinandergreifenden Serien $n' = 1$, $n' = 2$ und $n' = 3$. Die Banden haben eine Feinstruktur, sie bestehen aus einer großen Zahl regelmäßig verteilter Linien (wahrscheinlich sind es auch schmale Banden), welche wegen der geringen Dispersion meistens nicht im einzelnen ausgemessen werden konnten. Der Abstand für einige solcher Gruppen von Linien ergibt sich im Mittel zu 20 cm^{-1}, also ungefähr so groß wie der Dublettabstand in den Resonanzserien; ob eine Beziehung zwischen beiden besteht, läßt sich vorläufig mangels genauer Messungen nicht sagen.

Die Messungen für zwei solcher Liniengruppen sind in der Tabelle 7, Spalte b, angegeben.

Ein Vergleich mit Messungen im Flammen- und Geisslerrohrspektrum (Kaysers Handbuch der Spektroskopie VI, 635) zeigt, daß diese Spektren, soweit sie ausgemessen sind, mit dem Fluoreszenzspektrum übereinstimmen.

Eine Aufnahme des Fluoreszenzspektrums des Tellurs ist in Fig. 1 (b) reproduziert.

Einfluß der Temperatur, des Druckes und der Zumischung von Fremdgasen. Die Fluoreszenz des Tellurs fängt an, bei der Temperatur von ungefähr 400° merklich zu werden; sie steigt dann in Intensität bis zu der höchsten mit der verwendeten Apparatur erreichbaren Temperatur von 800° an.

Die Drucke, bei welchen die Fluoreszenzen bei den mittleren Temperaturen von 500 bis 600° zunächst zu beobachten sind, sind sehr klein, wahrscheinlich von der Größenordnung 10^{-3} mm. Genaue Angaben über die Sättigungsdrucke des Tellurdampfes fehlen in diesem Gebiet[1]), und der ungefähre Wert ist durch Extrapolation bestimmt worden.

Bei Erhöhung des Druckes wächst die Intensität des Leuchtens stark an bis zu Drucken von der Größenordnung 1 mm und bleibt dabei im ganzen Fluoreszenzkegel gleichmäßig stark. Bei noch höheren Drucken zieht sich die Fluoreszenz in die Nähe der Eintrittsstelle des Lichtbündels zurück, wo sie noch bis zu wesentlich höheren Drucken, sicher bis zu 20 bis 30 mm, zu verfolgen ist. Diese Abhängigkeit der Intensität vom Druck ist den Resonanzserien und der Bandenfluoreszenz gemeinsam; gemeinsam ist ihnen auch der Umschlag der Farbe des Leuchtens ins Rötliche bei Erhöhung des Druckes.

Es sind verschiedene Möglichkeiten für den Einfluß des Druckes vorhanden. Erstens ist der Dissoziationsgrad vom Druck abhängig. Zweitens kann bei Erhöhung des Druckes und ebenso bei Zumischung von Fremdgasen, als Folge des Auftretens von Stößen zweiter Art, die Auswahlregel für die Rotationsquantenzahl durchbrochen werden und es werden somit Übergänge möglich, welche bei geringerem Drucke fehlen. Diese Erscheinung würde im Bandenfluoreszenzspektrum, wo ohnehin jeder Übergang durch Absorption der entsprechenden Lichtfarbe möglich ist, nur einen Umschlag der Farbe ins Rötliche zur Folge haben, im Resonanzspektrum

[1]) J. J. Doolan und J. R. Partington, Trans. Farad. Soc. **20**, 342, 1924.

aber muß sie sich darin äußern, daß dieses in das vollständige Bandenspektrum übergeführt wird.

Diese Erscheinung ist tatsächlich im Jod beobachtet worden[1]); schon bei Zusatz von 2 mm Helium treten zwischen den Resonanzlinien die Banden des Fluoreszenzspektrums auf, und bei 10 mm Partialdruck des Heliums sind die Linien vollständig von Banden überdeckt. Auch in reinem Joddampf sind, bei entprechend langen Expositionszeiten, zwischen den Resonanzlinien schwach die Banden zu sehen.

Ähnliche Versuche wurden mit Tellur angestellt, das Ergebnis blieb aber negativ. Auch bei 600 mm zugemischtem Helium-Neon-Gemisch blieb das Resonanzspektrum zwar stark abgeschwächt, aber im Aussehen unverändert, und es erschienen auch nach 20 stündiger Exposition keine Banden zwischen den Resonanzlinien. Auch Zumischung von Luft hat nur abschwächenden Einfluß auf die Resonanzserien des Tellurs. Bei der Luftzumischung tritt zunächst bei 280° ein bläuliches Leuchten ein, welches

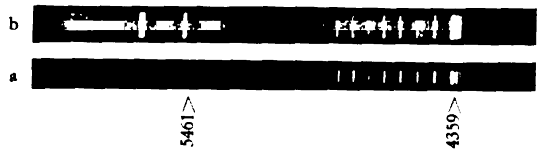


Fig. 3. Einfluß der Zumischung von Fremdgasen auf das *R*-Spektrum des Tellurs erregt mit $\lambda = 4359$ Å.
a) reiner Tellurdampf. Exp.-Zeit 2 St.
b) Tellurdampf mit 150 mm Stickstoff. Exp.-Zeit 6 St.

sich als Tyndalleffekt erwiesen hat. Durch besonders aufgestellte Versuche wurde nachgewiesen, daß bei dieser Temperatur der Druck im Gefäß sich um den Partialdruck des Sauerstoffs verminderte, somit entstehen die Kondensationskerne, welche den Effekt verursachen, bei der Verbindung des Tellurs mit Sauerstoff (Bildung von TeO_2). Bei Erhöhung der Temperatur rückt die Farbe des Leuchtens nach Rot zu, d. h. die Kondensationskerne werden größer (das von Diestelmeier beobachtete, kurzdauernde gelbgrüne Leuchten des fluoreszierenden Tellurdampfes beim Eindringen von Luft in das Gefäß hat wahrscheinlich dieselbe Ursache). Wenn der ganze Sauerstoff verbraucht ist, kann man, durch entsprechende Erhöhung der Temperatur, wieder die Resonanzstrahlung hervorrufen, und es ergibt sich, daß der übrigbleibende Stickstoff einen ebenso geringen Einfluß auf diese ausübt wie das Helium-Neon-Gemisch (Fig. 3).

[1]) R. W. Wood und J. Franck, Phys. ZS. **12**, 81, 1911.

Oldenberg[1]) hat im ultravioletten Resonanzspektrum des Jods ebenfalls gefunden, daß, im Gegensatz zum Sichtbaren, bei Zumischung von Fremdgasen keine Überführung in das Bandenspektrum stattfindet. Er hat es dahin gedeutet, daß bei Stößen zweiter Art statt der Änderung der Rotationsquantenzahl andere Quantenübergänge bevorzugt werden, welche sich in dem Auftreten neuer Spektren äußern. Das Auftreten solcher neuen Spektren in Tellur konnte nicht beobachtet werden. Dagegen war eine Andeutung der ebenfalls von Oldenberg beschriebenen ungleichen Beeinflussung verschiedener Banden bei Zumischung von Fremdgas auch in Tellur beobachtet; wegen der Schwäche des Effektes war es aber nicht möglich, die Erscheinung weiter zu verfolgen.

Auch der Farbenumschlag der Fluoreszenz ins Rötliche bei Zumischung von Fremdgasen, welcher im Joddampf stattfindet und ebenfalls eine Folge der Stöße zweiter Art ist, wurde in Tellur nicht beobachtet. Die Abschwächung der Helligkeit scheint im ganzen Spektrum gleichmäßig zu sein (wenn man von der oben erwähnten schwachen Bevorzugung einiger Banden absieht). Es ist vielleicht von Interesse, zu notieren, daß bei größeren Drucken der zugemischten Gase die Intensitätsverhältnisse in Resonanzspektren regelmäßiger zu werden scheinen, d. h. die schwächeren Linien werden auch weniger abgeschwächt als die starken. Doch auch diese Erscheinung war nicht sehr ausgeprägt und konnte deshalb nicht näher untersucht werden.

Der Einfluß der Erhöhung des Druckes des Tellurdampfes selbst kann sich endlich auch dadurch äußern, daß durch starke Selbstabsorption die Intensitätsverteilung im Spektrum sich verändert. Dieser Einfluß scheint tatsächlich, wenigstens bei den untersuchten Drucken von 20 bis 30 mm, von maßgebender Bedeutung zu sein. Bei Drucken bis zu der Größenordnung 10^{-1} mm ist die Absorption des Tellurs schwach und praktisch auf die Banden der Serie $n = 0$ (bei niedrigen Temperaturen) beschränkt; bei Erhöhung des Druckes greift die Absorption weiter nach Rot zu, bei 3 mm erscheinen auch die im Grüngelb gelegenen Banden, das violette Gebiet wird dagegen vollständig undurchsichtig. Dadurch erklärt sich erstens der Umschlag der Fluoreszenzfarbe ins Rötliche, zweitens das Zusammenziehen des Leuchtens in die Nähe der Eintrittsstelle des erregenden Lichtbündels; jede andere Wirkung der Druckvermehrung würde das ganze Fluoreszenzbündel gleichmäßig angreifen.

---

[1]) O. Oldenberg, ZS. f. Phys **25**, 136, 1924.

Für die Rolle der Selbstabsorption spricht aber noch eine andere Tatsache, nämlich die, daß die Resonanzserie C, erregt mit $\lambda = 5461$, nur bei solchen Drucken erscheint, bei welchen die Serie A, erregt mit $\lambda = 4359$, bereits weitgehend abgeschwächt ist (wegen der Schwäche der Serie C können die Aufnahmen, welche das zeigen, nicht reproduziert werden); sie ist am stärksten, und zwar im ganzen Fluoreszenzbündel, bei Drucken höher als 10 mm, bei welchen die Resonanzserie A nur noch wenige Millimeter hinter der Eintrittstelle des erregenden Lichtbündels zu verfolgen ist. Die Absorption in dem Gebiet um $\lambda = 5461$ ist auch bei diesen Drucken noch recht schwach, deshalb ist die Serie C auch viel schwächer als die Serie A, ihre Linien werden aber auch entsprechend weniger reabsorbiert.

Das Zusammenziehen der Fluoreszenz in die Nähe der Eintrittsstelle, der geringe Einfluß der Zumischung von Fremdgasen, das Auftreten neuer Resonanzserien bei Drucken, bei welchen andere Resonanzserien weitgehend abgeschwächt sind, scheint dafür zu sprechen, daß der Einfluß der Druckerhöhung bei den untersuchten Drucken hauptsächlich durch die damit verbundene Erhöhung der Selbstabsorption des Dampfes bedingt ist.

Den Einfluß der reinen Temperaturerhöhung auf das Absorptionsspektrum des Jods hat zunächst Pringsheim[1]) systematisch untersucht und gefunden, daß die von ihm entdeckten Serien ganz ungleich von der Temperaturerhöhung beeinflußt sind. Pringsheim deutete die Erscheinung so, daß die Verteilung der Moleküle auf verschiedene Energieniveaus im Anfangszustand und somit auch die Häufigkeit entsprechender Übergänge von der Temperatur abhängig sein müssen.

Als das Absorptionsspektrum des Jods vollständig von Mecke[2]) analysiert wurde, zeigte es sich, daß die von Pringsheim untersuchten Serien $n = \text{const}$ sind und diejenige, welche durch Temperaturerhöhung stark geschwächt wurde, von dem nicht schwingenden unteren Energieniveau ausgeht; dagegen die Serien, welche verstärkt werden, Übergängen von höherquantigen Energieniveaus des unerregten Moleküls entsprechen, wie es ja zu erwarten ist.

Analoge Versuche mit Tellur haben keine ganz eindeutigen Resultate gehabt, da die Temperaturen nur in einem verhältnismäßig engen Gebiet variiert werden konnten; es scheint aber, daß die Wirkung analog ist der in Jod beobachteten, die Serie $n = 0$ wird bei höheren Temperaturen weniger verstärkt als die übrigen. Für die Zuordnung dieser Serie zum

[1]) P. Pringsheim, ZS. f. Phys. 5, 130, 1921.
[2]) R. Mecke, Ann. d. Phys. 71, 104, 1923.

nullquantigen Kernschwingungszustand spricht aber außer den oben erwähnten Gründen auch die Tatsache, daß nach Beobachtungen von Evans[1]) bei wesentlich höherer Temperatur von 1200° und niedrigen Drucken das kurzwellige Gebiet, welches ausschließlich von den Banden dieser Serie beherrscht ist, vollständig im Absorptionsspektrum verschwindet.

II. Selen.

Resonanzspektra. Mehrere Linien des Hg-Bogens rufen gleichzeitig, unter gleichen Druck- und Temperaturbedingungen Resonanzspektra im Selendampf hervor. Die stärksten sind erregt von den Linien:

$$\lambda = 4046 \text{ Å } (24705 \text{ cm}^{-1}),\ \lambda = 4078 \text{ Å } (24516),\ \lambda = 4359 \text{ Å } (22937),$$
$$\lambda = 3650 \text{ Å } (27388) \text{ und } \lambda = 3655 \text{ Å } (27354).$$

Auch die schwächeren Hg-Linien im Gebiet von 3650 Å bis 4359 Å sind imstande, R-Serien zu erregen, welche aber wegen ihrer Schwäche und Unsicherheit der Messung nicht verwendet worden sind.

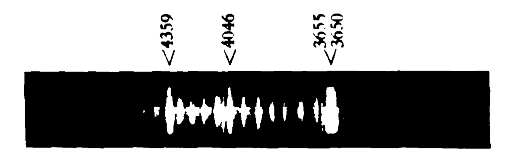


Fig. 4. R-Serien im Selen erregt mit dem Hg-Bogen.

Die meisten Linien dieser Serien sind mit dem Quarzspektrographen aufgenommen (Fig 4). Sie können nicht aufgelöst werden, da sie im ungünstigen Spektralgebiet liegen, machen aber den Eindruck sehr breiter Linien oder schmaler Banden und haben sicher eine Feinstruktur. Nur die Linien höherer Ordnung der Serien 4046 und 4359 konnten mit dem Zweiprismen-Glasspektrographen aufgenommen werden. Es zeigte sich, daß diese Linien auch Begleitlinien haben. Am genauesten konnte die Serie 4046 gemessen werden, da ihre Linien etwas schärfer sind als die anderen.

Nach diesen Messungen ist die Formel

$$\nu = 24705 - 379\, m + 1{,}32\, m^2$$

berechnet worden, wo m die Ordnung der Linie bedeutet, wenn $m = 0$ der erregenden Linie selbst entspricht.

Durch Vergleich mit dem Absorptionsspektrum kann man, analog wie im Tellur, zeigen, daß die Absorption der erregenden Linie 4046 dem

[1]) E. J. Evans, Astrophys. Journ. **36**, 228, 1912.

Übergang aus dem siebenten Quantenzustand der Kernschwingung entspricht, und somit läßt sich eine rationelle Formel ableiten:

$$\nu = a - 397{,}5\, n + 1{,}32\, n^2,$$

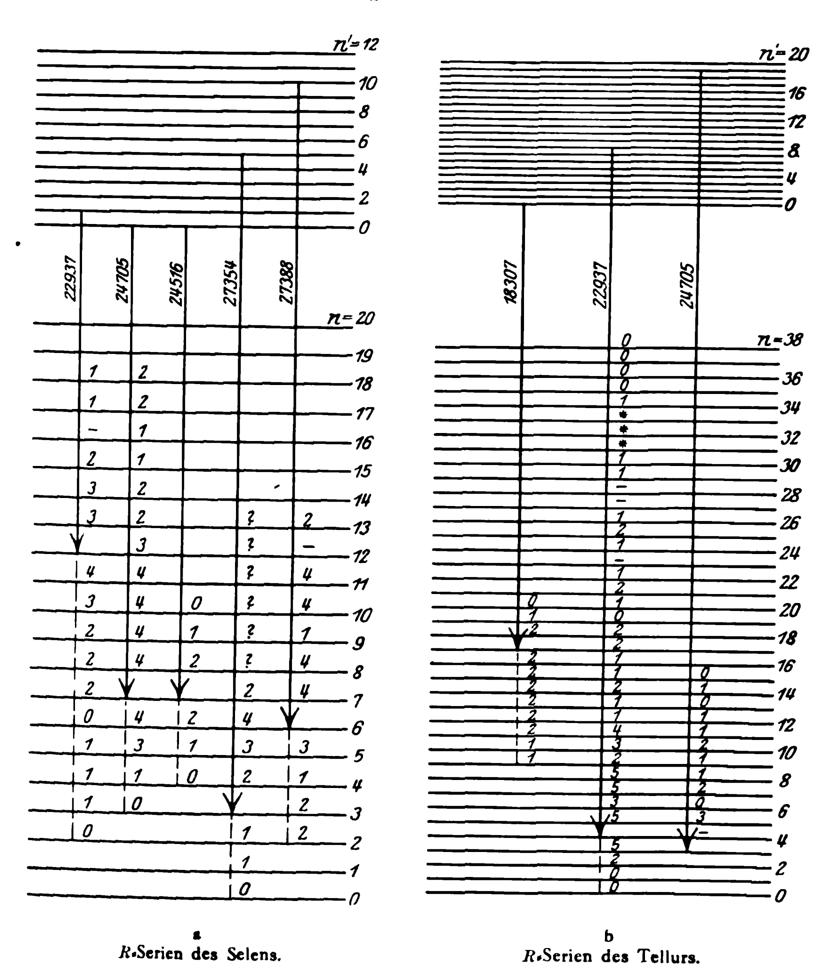
wo jetzt n direkt die Quantenzahl der Kernschwingung im unteren Zustand bedeutet und a die Wellenzahl der nicht für alle Serien beobachteten Linie, welche dem Übergang zu dem nicht schwingenden Zustand entspricht, ist. (Für die Serie 4046 ist $a = 27423\,\mathrm{cm}^{-1}$).

Aus den berechneten Werten der Serie 4046 lassen sich, wie im Tellur, alle übrigen Serien berechnen und numerieren. Wegen der geringen Meßgenauigkeit ist eine gewisse Unsicherheit der Zuordnung vorhanden, welche ein bis zwei Einheiten der Kernschwingungsquantenzahl nicht überschreiten dürfte. Die berechneten und beobachteten Werte für die fünf starken Serien sind in der Tabelle 8 angegeben. Fig. 5a zeigt die schematische Darstellung der Übergänge, die Pfeile entsprechen der Reemission der erregenden Linien; neben den Pfeilen sind die Intensitäten (nur roh abgeschätzt) der Linien entsprechender Serien angegeben. Wegen des diffus zerstreuten Lichtes ist die Intensität der reemittierten erregenden Linie nicht mit Sicherheit zu bestimmen, es scheint aber, daß sie auch im Selen nicht immer die stärkste ist.

Die Serie 3655 Å ($27354\,\mathrm{cm}^{-1}$) erstreckt sich sicher weiter nach höheren Quantenzahlen, ihre höheren Glieder (in der Fig. 5a mit Fragezeichen versehen) konnten aber von den stärkeren Linien der Serie 4046 nicht mit Sicherheit getrennt werden (spektrale Zerlegung des erregenden Lichtes konnte wegen Lichtschwäche nicht verwendet werden). Die Zuordnung der anregenden Linien zu bestimmten Übergängen ist, wie oben erwähnt wurde, nicht ganz eindeutig, eine kleine Änderung dieser Zuordnung ist aber für die Deutung der Intensitätsverhältnisse von geringer Bedeutung.

Für die Serie 4046 und 4359 sind in der Tabelle 8 die Wellenzahlen der Begleitlinien angegeben. Der Dublettabstand ist für die erste im Mittel $19\,\mathrm{cm}^{-1}$, für die zweite im Mittel $38\,\mathrm{cm}^{-1}$, es sind somit auch im Selen die Verhältnisse der Dublettabstände ganzzahlig. Diese Abstände nehmen mit wachsender Ordnungsnummer zu. Die Begleitlinien liegen stets auf der langwelligen Seite der Zentralgruppe, sie sind in der Serie 4359 wesentlich schwächer und schärfer als diese; in der Serie 4046 sind beide Linien des Dubletts nahezu gleich stark, mit Ausnahme der Linie 22843, deren Begleitlinie viel schwächer als die Zentralgruppe ist.

Ganz schwache Andeutungen anderer Begleitlinien, welche ebenso wie im Tellur die Zentralgruppe regelmäßig umgeben, sind vorhanden, ihre Ausmessung war aber unmöglich.



a
R-Serien des Selens.

b
R-Serien des Tellurs.

Fig. 5. Niveauschema der R-Spektra in Tellur und Selen.

Die Pfeile stellen Übergänge bei der Reemission der erregenden Linie dar. Neben den Pfeilen (bzw. ihren punktierten Fortsetzungen für die antistokesschen Glieder) sind auf jedem Niveau die Intensitäten der Linien, welche beim Übergang zu diesem Niveau in der entsprechenden Serie entstehen, angegeben. Fragezeichen deuten darauf hin, daß die Linie durch andere, stärkere Linien verdeckt ist; horizontale Striche (—), daß die entsprechenden Linien fehlen. Ein Stern (*), daß die Linie im Gebiet des Sensibilitätsminimums der Platte liegt.

Die schematische Fig. 5a zeigt, daß die Intensitätsverhältnisse in den R-Serien des Selens ganz analog denjenigen im Tellur sind. Die erregenden Linien, welche von Molekülen in höheren Kernschwingungs-

Tabelle 8. *R*-Spektra des Selens.

n	Serie erregt mit 4046 Å (24705 cm^{-1})					Serie erregt mit 4359 Å (22934 cm^{-1})					Serie erregt mit 4078 Å (24516 cm^{-1})			Serie erregt mit 3650 Å (27388 cm^{-1})			Serie erregt mit 3655 Å (27354 cm^{-1})		
	Begleitlinie	$\Delta\nu$	Beob.	Ber.	Int.	Begleitlinie	$\Delta\nu$	Beob.	Ber.	Int.	Beob.	Ber.	Int.	Beob.	Ber.	Int.	Beob.	Ber.	Int.
0																	28 509	28 535	0
1																	28 125	28 138	1
2								26 723	26 727	0				28 929	28 936	2	27 737	27 745	1
3			26 247	26 242	0			26 338	26 336	1				28 539	28 545	2	**27 854**	**27 854**	
4			25 844	25 854	1			25 948	25 948	1	25 654	25 665	0	28 159	28 157	1	26 961	26 966	2
5			25 463	25 468	3			25 558	25 562	1	25 278	25 279	1	27 776	27 771	3	26 579	26 580	3
6			25 087	25 085	4			25 171	25 179	0	24 897	24 896	2	**27 388**	**27 388**		26 199	26 197	4
7			**24 705**	**24 705**				24 791	24 799	2	**24 516**	**24 516**		27 014	27 008	4	25 815	25 817	2
8			24 328	24 327	4			24 417	24 421	2	24 135	24 138	2	26 638	26 630	4			
9			23 953	23 952	4			24 045	24 046	2	23 765	23 763	1	26 257	26 255	1			
10			23 579	23 580	4			23 673	23 674	3	23 391	23 391	0	25 878	25 883	4			
11			23 209	23 210	4	23 322	30	23 292	23 304	4				25 504	25 513	4			
12	22 858	15	22 843	22 843	3	22 968	31	**22 937**	**22 937**						25 146	—			
13	22 495	17	22 478	22 478	2			22 567	22 572	3				24 774	24 781	2			
14	21 132	16	22 116	22 117	2	22 246	35	22 211	22 211	3									
15	21 777	22	21 755	21 757	1	21 896	45	21 851	21 851	2									
16	21 423	22	21 401	21 401	1			—	21 495										
17	21 063	17	21 046	21 047	2	21 190	42	21 138	21 141	1									
18	20 710	21	20 691	20 696	2	20 831	46	20 785	20 790	1									
	Mittel	19				Mittel	38												

Tabelle 9.

Kanten des Absorptions- und des Fluoreszenzspektrums des Selens.

Die Sterne an den Zahlen zeigen, daß Maxima der Banden gemessen sind.

Wellenzahlen		Wellenlänge	Wellenzahlen		Wellenlänge	Wellenzahlen		Wellenlänge
Fl.	Abs.		Fl.	Abs.		Fl.	Abs.	
20 375		4907	24 604	24 600	4064	26 738	26 739	3739
20 755		4817		24 669	4053	26 781	26 781	3733
20 850		4795	24 741	24 735	4041	26 820	26 815	3728
21 090		4740	24 840	24 835	4025	26 889	26 890	3718
21 200		4716	24 870	24 870	4020	26 971	26 967	3707
21 340		4685		24 899	4017	27 033	27 037	3698
21 437		4664	24 978	24 985	4002	27 120	27 121	3686
21 551		4639	25 008	25 008	3999	27 201	27 198	3675
21 679		4611		25 050	3991		27 270	3666
21 798		4586	25 120	25 120	3980	27 353	27 349	3655
21 929		4559	25 211	25 215	3965	27 420	27 416*	3646
22 050		4534	25 249	25 251	3959		27 499	3635
22 169		4509		25 281	3954		27 570	3626
22 295		4484	25 351	25 351	3944		27 648*	3616
22 411		4461	25 381	25 381	3939	27 736	27 727	3605
22 530		4437	25 439	25 435	3930	27 801	27 792*	3597
22 648		4414	25 499	25 493	3922		27 877*	3586
22 776		4389	25 589	25 590	3907		27 960	3576
22 891		4367	25 633	25 636	3900		28 034*	3566
23 009		4345		25 655	3897	28 116	28 108*	3556
23 130		4322	25 737	25 733	3885		28 172	3549
23 265		4297		25 755	3881		28 261*	3537
23 376		4277	25 826	25 816	3871		28 338*	3528
23 492		4256	25 887	25 881	3862		28 479*	3510
23 620		4232	25 966	25 967	3850		28 565*	3500
23 730		4213	26 018	26 011	3843		28 699*	3483
23 859		4190	26 050	26 048	3838		28 918*	3457
23 920	23 921	4179	26 115	26 120	3827		29 128*	3432
23 986	23 990	4167	26 201	26 201	3815		29 335*	3408
	24 057	4156	26 260	26 265	3806		29 540*	3384
24 100	24 111	4146	26 281		3804		29 740*	3362
	24 153	4139	26 352	26 351	3793		29 943*	3339
24 223	24 221	4127	26 395	26 397	3787		30 145*	3316
24 293	24 291	4115	26 432	26 433	3782		30 342*	3295
24 350	24 360	4105	26 500	26 508	3772		30 527*	3275
	24 442	4090	26 589	26 587	3760		30 700*	3256
24 486	24 486	4083	26 646	26 648	3752		30 875*	3238
	24 528	4076	26 662		3749			

zuständen absorbiert werden, geben zu R-Serien Anlaß, deren Schwerpunkte mehr auf die antistokesschen Glieder verlegt werden.

Es scheint somit, daß, unabhängig von dem ursprünglichen Zustand, gewisse untere Kernschwingungsniveaus bei der Emission bevorzugt werden (bei den untersuchten Serien zwischen $n = 5$ und $n = 12$). Es ist bemerkenswert, daß die Übergänge zu den untersten Niveaus selten

Tabelle 10. Kantenschema des Absorpti

Absorption.

n \ n'	0	Int.	$\Delta\nu$	1	Int.	$\Delta\nu$	2	Int.	$\Delta\nu$	3	Int.	$\Delta\nu$	4	Int.
0							27 792	3	242	28 034	3	227	28 261	4
1							27 416	4	232	27 648	4	229	27 877	4
2				26 781	2	256	27 037	3	233	27 270	3	229	27 499	3
3				26 397	2	251	26 648	2	242	26 890	3	231	27 121	2
4	25 755	1	256	26 011	1	254	26 265	2	243	26 508	2	231	26 739	2
5	25 381	1	255	25 636	2	245	25 881	2	239	26 120	3	231	26 351	3
6	25 008	1	243	25 251	2	242	25 493	3	240	25 733	3	234	25 967	3
7				24 870	1	250	25 120	2	231	25 351	2	239	25 590	2
8				24 486	1	249	24 735	2	250	24 985	1	230	25 215	1
9				24 111	0	249	24 360	1	240	24 600	1	235	24 835	1
10							23 990	0	231	24 221	0	221	24 442	1
11													24 057	1
12														
Fluoreszenz.														
0							27 801	0						
1							27 420	0						
2				26 781	1	252	27 033	1						
3				26 395	1	251	26 646	1	243	26 889	0	231	27 120	0
4				26 018	1	242	26 260	1	240	26 500	1	238	26 738	2
5	25 381	1	252	25 633	1	254	25 887	2	228	26 115	2	237	26 352	3
6	25 008	0	241	25 249	2	250	25 499	2	238	25 737	3	229	25 966	4
7				24 870	2	250	25 120	3	231	25 351	3	238	25 589	4
8				24 486	3	255	24 741	3	237	24 978	2	233	25 211	2
9				24 100	4	250	24 350	2	254	24 604	2	236	24 840	0
10				23 730	3	256	23 986	2	237	24 223	2			
11				23 376	2	244	23 620	2	239	23 859	2			
12				23 009	2	256	23 265	3	227	23 492	2			
13				22 648	3	243	22 891	3	239	23 130	2			
14				22 295	2	235	22 530	2	246	22 776	1			
15				21 929	1	240	22 169	2	242	22 411	1			
16				21 551	2	247	21 798	2	252	22 050	1			
17				21 200	2	237	21 437	0	242	21 679	1			
18				20 850	1	240	21 090	0	250	21 340	0			
19							20 755	1						
20							20 375	1						
	Mittel		249			248			240			232		

sind; daß dabei die Reabsorption der diesen Übergängen entsprechenden Linien eine Rolle spielen könnte, ist wohl ausgeschlossen, da die Aufnahmen bei niedrigen Drucken gemacht sind und die Druckänderung bis zu viel höheren Drucken ohne merklichen Einfluß auf die Intensität der antistokesschen Glieder ist. Anders ist es bei den *R*-Serien des Tellurs, deren Niveauschema in der Fig. 5 b angegeben ist: hier entsteht, wie oben gezeigt wurde, die Serie 5461 bei Drucken, bei welchen das ganze blauviolette Gebiet nahezu undurchlässig ist; es ist deshalb zu erwarten, daß die Serie 5461 sich noch weiter nach kürzeren Wellenlängen er-

…nd des Fluoreszenzspektrums des Selens.

5	Int.	Δν	6	Int.	Δν	7	Int.	Δν	8	Int.	Δν	9	Int.	Δν
28479	4	220	28699	4	219	28918	4	210	29128	4	207	29335	4	205
28108	3	230	28338	3	227	28565	2							
27727	3	233	27960	3	212	28172	3							
27349	3	221	27570	2										
26967	3	231	27198	2										
26587	2	228	26815	2										
26201	1	232	26433	2										
25816	2	232	26018	1										
25435	1	220	25655	1										
25050	1	231	25281	1										
24669	1	230	24899	1										
24291	1	237	24528	1										
23921	0	232	24153	0										
28116	0													
27736	0													
27353	0													
26971	2	230	27201	0										
26589	4	231	26820	1										
26201	3	231	26432	1	230	26662	1							
25826	3	224	26050	0	231	26281	1							
25439	2													
24293	1													
23920	1													
Mittel		229			224									

Absorption (Fortsetzung).

10	Int.	Δν	11	Int.	Δν	12	Int.	Δν	13	Int.	Δν
29540	4	200	29740	3	203	29943	3	202	30145	3	197

Absorption (Fortsetzung).

14	Int.	Δν	15	Int.	Δν	16	Int.	Δν	17	Int.	Δν
30342	2	185	30527	2	173	30700	2	175	30875	2	

strecken würde und daß somit die Intensitätsverhältnisse in den R-Serien des Tellurs dieselben wie im Selen sind.

Auch die Kernschwingungsquantenzahl des erregten Zustandes scheint keinen Einfluß auf die Intensitätsverteilung bei der Emission zu haben, wie das aus der Fig. 5a zu sehen ist. Ein Zusammenhang der Quanten-

zahl des oberen Zustandes mit der des Intensitätsschwerpunktes der Serie ist nicht zu erkennen.

Es ist jedenfalls sehr bemerkenswert, daß, wie Pringsheim[1]) es zeigte, die erregende Linie selbst entweder die stärkste in der Serie ist, oder doch in der unmittelbaren Nachbarschaft der stärksten liegt; besonders lehrreich in dieser Hinsicht sind die R-Spektra des Natriums, welche zurzeit hier im Institut neu untersucht werden. Als rein phänomenologische Darstellung der auf diesem Gebiet bisher in Na, J, S, Se und Te gewonnenen Ergebnisse kann man sagen, daß die Intensitätsverhältnisse in den R-Serien teilweise jedenfalls durch die Lage der erregenden Linie bedingt sind: der Intensitätsschwerpunkt der Serie liegt stets in der Nähe der erregenden Linie, und zwar auf ihrer kurzwelligen oder langwelligen Seite, je nachdem, ob die erregende Linie in höheren oder tieferen Kernschwingungsniveaus des Moleküls absorbiert wird.

Nur weitere Versuche mit Spektralapparaten größerer Dispersion, welche die Zentralgruppe der R-Serien auflösen, und photometrische Untersuchungen des Intensitätsverlaufs in jeder einzelnen Serie können die Möglichkeit geben, die Intensitätsverhältnisse in den R-Spektren aufzuklären. Weiter unten, bei der Besprechung der Intensitätsverhältnisse in Bandenspektren, wird eine in der letzten Zeit entwickelte theoretische Überlegung angedeutet, welche vielleicht auch für die R-Serien eine Aufklärung bringen wird.

Absorptions- und Fluoreszenzspektra. Die Absorptions- und Fluoreszenzspektra (bei Erregung mit weißem Lichte) des Selens bestehen ebenso wie die des Tellurs aus einer großen Zahl nach Rot abschattierter Banden. Sie sind von Diestelmeier[2]) und Evans und Antonoff[3]) untersucht worden; für die Einordnung in Serien mußte ich sie aber neu aufnehmen und ausmessen, weil die älteren Messungen nicht das ganze Spektrum umfassen und nur die stärkeren Kanten enthalten. Die Wellenzahlen und Wellenlängen der Kanten sind in Tabelle 9 angegeben. Es hat sich gezeigt, daß nicht nur in einzelnen Banden, wie Diestelmeier es behauptet, sondern im ganzen Spektralgebiet die Absorptions- und Fluoreszenzspektra übereinstimmen, bzw. das eine die Fortsetzung des anderen bildet. Die Banden sind im allgemeinen viel diffuser, als die des Tellurs; die Genauigkeit der Ausmessung ist dementsprechend (auch wegen der spektralen Lage) geringer.

---

[1]) P. Pringsheim, ZS. f. Phys. **8**, 126, 1922.
[2]) F. Diestelmeier, ZS. f. wiss. Phot. **15**, 18, 1916.
[3]) E. J. Evans und G. N. Antonoff, Astrophys. Journ. **34**, 277, 1911.

Tabelle 10 gibt das Kantenschema des Absorptions- und des Fluoreszenzspektrums wieder. Die Verhältnisse sind weniger übersichtlich als im Tellur (besonders in der Intensitätsverteilung), da die Banden sich teilweise überlagern und die Messung der schwächeren Banden erschwert ist; dadurch wird auch die Zuordnung vieler Banden nicht eindeutig. Besonders merkwürdig scheint die Tatsache, daß einige der Serien $n' = \text{const}$ in Absorption weiter nach Rot zu verfolgen sind, als in Emission.

Die Gründe für die Numerierung der Serien sind dieselben wie bei Tellur. Die Zuordnung der höheren Horizontalreihe zur Quantenzahl $n = 0$ scheint gesichert, die Numerierung der Serien $n' = \text{const}$ konnte dagegen vielleicht um einige Einheiten größer sein, als angegeben, falls neuere Serien, nach längeren Wellen zu, aufgedeckt werden.

Die Banden der Serien $n = 0$ bis $n = 3$ sind in Absorption sehr diffus, von den zwei ersten konnten nur die Maxima ausgemessen werden, da ihre Banden keine Kantenstruktur zeigen. Aber auch die als scharf bezeichneten sind es nur relativ zu den übrigen. In Fluoreszenz fehlen die ersten Serien $n = \text{const}$ fast vollständig (wahrscheinlich wegen der Reabsorption), die weiteren sind verhältnismäßig sehr scharf bis zu $n = 8$, die noch höheren werden immer diffuser. Die Serie $n = 0$ reicht in Absorption viel weiter nach kürzeren Wellen zu, als die übrigen; da ihre Banden sehr stark und breit sind, so sind jene vielleicht von ihr teilweise überdeckt.

Für die Serien $n = \text{const}$ läßt sich, wegen der Unschärfe der Banden und ihrer geringen Zahl, schlecht eine Formel ableiten; doch wird die

Tabelle 11. Serie $n = 0$ im Absorptionsspektrum des Selens.

n'	Beobachtet	Berechnet	n'	Beobachtet	Berechnet	n'	Beobachtet	Berechnet
0		27 307	6	28 699	28 707	12	29 943	29 912
1		27 552	7	28 918	28 925	13	30 145	30 132
2	27 792	27 792	8	29 128	29 137	14	30 342	30 318
3	28 034	28 028	9	29 335	29 345	15	30 527	30 498
4	28 261	23 259	10	29 540	29 519	16	30 700	30 674
5	28 479	28 485	11	29 740	29 748	17	30 875	30 844

Serie $n = 0$ einigermaßen befriedigend (Tabelle 11) durch die Formel:

$$\nu = 27\,792 + 238\,m - 2{,}3\,m^2$$

dargestellt, oder in rationeller Form:

$$\nu = a + 247{,}2\,n' - 2{,}3\,n'^2,$$

indem der Kante 27 792 die Kernschwingungsquantenzahl 2 zugeschrieben wird. Für die Serie $n = 0$ ist $a = 27\,307\ \mathrm{cm}^{-1}$. Auch die auf der Tabelle 10 unten angegebenen gemittelten (aus Absorption und Fluoreszenz) Wellenzahldifferenzen zweier Vertikalreihen zeigen, daß die erste Kernschwingungsfrequenz im erregten Zustand ungefähr bei $250\ \mathrm{cm}^{-1}$ liegen muß.

An das rote Ende des Fluoreszenzspektrums schließt sich, wie beim Tellur, eine Folge breiter Banden, deren Abstand ungefähr der Kernschwingungsfrequenz im normalen Zustand entspricht. Diese Banden fallen in das spektrale Gebiet, wo keine Absorptionsbanden mehr gemessen sind, und bilden, möglicherweise, die Fortsetzung der überlagerten drei langen Serien $n' = 1$, $n' = 2$ und $n' = 3$. Die Maxima dieser Banden, welche etwa $250\ \mathrm{cm}^{-1}$ breit sind, sind in Tabelle 12 angegeben, sie zeigen, ebenso wie die entsprechenden Banden des Tellurs, eine Feinstruktur[1]). Das ganze Gebiet von $16\,000\ \mathrm{cm}^{-1}$ bis $20\,000\ \mathrm{cm}^{-1}$ scheint aus einer regelmäßigen Folge enger Banden zu bestehen, deren Intensitätsverlauf das wellenförmige Aussehen des Spektrums bedingt. Der

Tabelle 12.
Maxima breiter Banden am roten Ende des Fluoreszenzspektrums des Selens.

Wellenzahl	$\Delta\nu$	Wellenzahl	$\Delta\nu$
20 188		18 180	415
19 792	396	17 780	400
19 408	384	17 406	374
19 004	404	17 061	345
18 595	409	16 725	336
	415		

Abstand der schmalen Banden ist im Mittel $44\ \mathrm{cm}^{-1}$; auch die übrigen sichtbaren Banden des Selens scheinen aus einer regelmäßigen Folge schmaler Banden zu bestehen, welche einzeln nicht ausgemessen werden konnten, deren Abstand aber im Mittel von $23\ \mathrm{cm}^{-1}$ im Blau bis $41\ \mathrm{cm}^{-1}$ an der Stelle, wo die breiten Banden anfangen, regelmäßig anwächst.

Sehr eingehende Untersuchungen über das Emissionsspektrum des Selens im Geisslerrohr und in der Flamme hat Messerschmitt[2]) an-

[1]) Es verdient erwähnt zu werden, daß ein analoges Bandensystem mit ähnlicher Feinstruktur und derselben Beziehung des Bandenabstandes zur Kernschwingungsfrequenz (der Bandenabstand ist im Mittel etwa $180\ \mathrm{cm}^{-1}$, die erste Kernschwingungsfrequenz etwa $160\ \mathrm{cm}^{-1}$) sich auch an das rote Ende des Fluoreszenzspektrums des Natriums anschließt (gemessen nach einer unveröffentlichten Aufnahme von Prof. Pringsheim).

[2]) J. Messerschmitt, ZS. f. wiss. Phot. 5, 249, 1907.

gestellt. Seine Messungen zeigen eine, in Anbetracht der Unschärfe der Banden, außerordentlich gute Übereinstimmung mit meiner Ausmessung des Fluoreszenzspektrums. Das Spektrum im Geisslerrohr scheint vollständig identisch mit dem Fluoreszenzspektrum zu sein. Eine Reihe von Kanten im langwelligeren Ultraviolett hat Messerschmitt in Kantenserien eingeordnet und diese Einordnung bildet einen Teil meines Kantenschemas, indem die Abstände der Kanten 250 cm^{-1} bzw. 380 cm^{-1} sind. Die Übereinstimmung ist als Beweis der Richtigkeit der Einordnung (welche gerade bei Selen, wie oben erwähnt wurde und wie auch Messerschmitt erwähnt, nicht ganz eindeutig ist[1]) anzusehen, da ich das Kantenschema ohne Kenntnis der Arbeit von Messerschmitt aufgestellt habe. Auch die breiten Banden im langwelligen Gebiet sind im Spektrum des Geisslerrohres ausgemessen („wellenförmiger Intensitätsverlauf" nach Messerschmitt). Bei der größeren Dispersion, welche Messerschmitt verwendet hat, zeigen auch die schmalen Banden eine Feinstruktur. Die Ausmessung dieser Banden, sowie eine sehr anschauliche, schematische Darstellung des sichtbaren Teiles des Spektrums und zwei Aufnahmen sind in seiner Arbeit angegeben.

Einfluß der Temperatur und des Druckes. Die erste Andeutung des Fluoreszenzleuchtens bei Beleuchtung mit dem Kohlen- oder Hg-Bogen konnte zunächst bei etwa 350° beobachtet werden; dann steigt die Helligkeit schnell, wie Diestelmeier[2]) gezeigt hat, bis 600—650° und bleibt bei weiterer Temperaturerhöhung nahezu konstant (diese Angabe bezieht sich auf niedrige Drucke).

Bei mittleren Temperaturen von 400 bis 500° fängt das Leuchten bei Drucken von der Größenordnung 10^{-3} mm an merklich zu werden; die Helligkeit steigt dann bei Erhöhung des Druckes bis zu 3 bis 4 mm an; bei weiterer Erhöhung zieht sich das Leuchten in die Nähe der Eintrittsstelle des erregenden Lichtbündels, wo es noch bis zu viel höheren Drucken, sicher bis zu 50 mm, zu verfolgen ist. Auch in Selen tritt der Farbenumschlag ins Rötliche bei Druckerhöhung ein, und die Gründe für die Abschwächung der Fluoreszenz dürften auch hier in der Reabsorption des emittierten Lichtes gesucht werden. Nach Evans und Antonoff[3]) verschwinden bei geringen Drucken und Erhöhung der Temperatur auf

---

[1]) Die mögliche Änderung in der Anordnung besteht in der Vertauschung der Vertikalreihen; die Werte der Kernschwingungsfrequenzen bleiben dabei unberührt.

[2]) F. Diestelmeier, ZS. f. wiss. Phot. **15**, 18, 1916.

[3]) E. J. Evans und J. N. Antonoff, Astrophys. Journ. **34**, 277, 1911.

1100° die kurzwelligeren Banden, d. h. die Banden, welche Übergängen aus den tiefsten Niveaus des unerregten Moleküls entsprechen, vollständig. Die Autoren, ebenso wie Fox und Dobbie[1]), welche ebenfalls das Absorptionsspektrum des Selens untersucht haben, schreiben es dem Umstand zu, daß diese Banden mehratomigen Molekülen des Se angehören; die auch bei höheren Temperaturen bestehenden und bei der Temperaturerhöhung stärker werdenden langwelligeren Banden schreiben sie dagegen den Se_2-Molekülen zu. Nach der hier durchgeführten Analyse des Spektrums scheint diese Erklärung unzutreffend, vielmehr dürfte die gleiche Deutung, welche für die analoge Erscheinung im Tellur gegeben wurde, auch für Selen richtig sein.

Ebenso wie im Tellur ist auch im Selen die Serie $n = 0$ bei mittleren Temperaturen viel stärker als die übrigen und erscheint bei niedrigen Drucken fast allein in Absorption; bei Druckerhöhung greift die Absorption immer weiter nach Rot zu, nach kürzeren Wellen schließt sich dann an die letzte Bande der Serie $n = 0$ ein Gebiet kontinuierlicher Absorption an.

III. Schwefel.

Resonanzspektra. Das diskontinuierliche Bandenabsorptionsspektrum des Schwefels erstreckt sich von $\lambda = 2500$ Å bis ins Sichtbare hinein. Von den Linien des Hg-Bogens erregen aber nur die Linien $\lambda = 3132$ Å (31 922 cm^{-1}) (eigentlich ein Dublett, welches aber nicht aufgelöst werden konnte), $\lambda = 3126$ (31 985), $\lambda = 3022$ (33 085) und $\lambda = 2968$ (33 686) Resonanzspektra mit genügender Intensität. Nur das

Tabelle 13.

R-Spektrum des Schwefels erregt mit $\lambda = 3132$ Å (31 922 cm^{-1}).

n	Berechnet	Beobachtet	Int.	n	Berechnet	Beobachtet	Int.
0	33 359	33 357	1	12	25 084	25 089	0
1	32 638	32 635	4	13	24 431	24 442	1
2	**31 922**	**31 922**	6	14	23 786	23 791	2
3	31 212	31 212	5	15	23 147	23 150	1
4	30 508	30 510	3	16	22 512	22 512	1
5	29 810	29 811	3	17	21 883	—	—
6	29 117	29 118	4	18	21 261	21 256	1
7	28 430	28 429	4	19	20 645	20 642	2
8	27 749	27 749	1	20	20 034	20 031	1
9	27 074	27 074	2	21	19 427	19 427	1
10	26 405	26 405	3	22	18 826	18 821	0
11	25 741	25 738	2				

[1]) J. J. Fox und J. J. Dobbie, Proc. Roy. Soc. (A) **98**, 147, 1920.

Resonanzspektrum, erregt mit der Linie 3132, dessen Glieder sich weit ins Sichtbare erstrecken, konnte genauer analysiert werden. Die nach dieser Serie berechnete Formel lautet:

$$\nu = 31\,922 - 712{,}9\, m + 2{,}91\, m^2.$$

Tabelle 13 gibt die beobachteten und berechneten Werte für diese Serie wieder. Die erregende Linie entspricht dem Übergang aus dem zweiten unteren Kernschwingungsniveau; es läßt sich deshalb, analog wie für Tellur und Selen, eine rationelle Formel ableiten:

$$\nu = a - 724{,}5\, n + 2{,}91\, n^2,$$

wo a für diese Serie gleich 33 359 cm^{-1} ist. Die Intensitäten sind auch hier sehr unregelmäßig auf die einzelnen Linien des Resonanzspektrums verteilt.

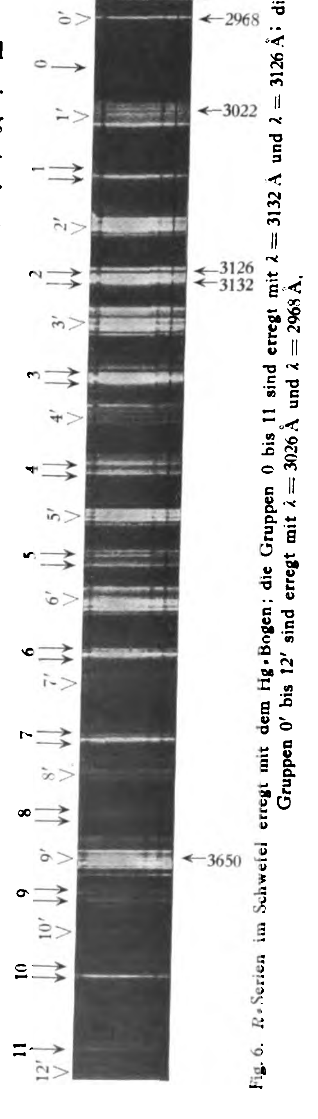


Fig. 6. R-Serien im Schwefel erregt mit dem Hg-Bogen; die Gruppen 0 bis 11 sind erregt mit $\lambda = 3132$ Å und $\lambda = 3126$ Å; die Gruppen 0' bis 12' sind erregt mit $\lambda = 3026$ Å und $\lambda = 2968$ Å.

Wie die Fig. 6 zeigt, ist die Struktur der R-Spektra des S bei weitem komplizierter als diejenige der anderen Dämpfe. Fig. 6 ist eine dreifache Vergrößerung der Aufnahme, auf dem Original sieht man noch viel mehr Einzelheiten; die Begleitlinien sind bandenartig verteilt, eine Gesetzmäßigkeit in ihrer Anordnung ist meistens nicht zu sehen. Die mit 0 bis 11 bezeichneten Gruppen sind erregt mit 3132 und 3126, die mit 0' bis 12' bezeichneten sind die sich überlagernden Gruppen, erregt mit 3026 und 2968. Ordnung in diese letzten Gruppen zu bringen, ist bei der geringen Dispersion nicht möglich, da die Begleitlinien auch durch Intensität von der Zentralgruppe nicht zu unterscheiden sind; die Intensitätsverhältnisse sind in jeder Gruppe ganz verschieden und die ganzen Gruppen machen meistens einen vollständig unübersichtlichen Eindruck. Es verdient nur erwähnt zu werden, daß in der Serie 3022 das erste positive Glied viel intensiver ist als die erregende Linie selbst, was bisher nur im Natrium, nicht aber im Jod beobachtet wurde.

In den Gruppen erregt mit 3126 und 3132 läßt sich einige Ordnung herstellen; die Gruppen der Serie 3126 bestehen aus einer Reihe von nahezu äquidistanten Linien, in welcher die Zentralgruppe nicht immer zu finden ist; manche dieser Linien zeigen eine Dublettstruktur. Der Abstand dieser Linien voneinander variiert im Mittel von 11 cm^{-1} in der ersten antistokesschen Gruppe bis zu 15 cm^{-1} in der dritten positiven. Die Gruppen erregt mit 3132 haben entweder die Form einer Bande, in welcher die Zentralgruppe durch ihre sehr große Intensität hervortritt, und in welcher nur die äußersten Linien aufgelöst werden könnten, oder die Form von ziemlich regelmäßig verteilten Linien, welche die Zentralgruppe umgeben. Zur ersten Form gehören die Gruppen $n = 2, 3, 6, 7, 10, 11$, zu der zweiten $n = 1, 4, 5, 8, 9$. Die Messungen sind zu ungenau, um sie wiederzugeben. Henri und Teves[1]) haben das Absorptionsspektrum des Schwefels mit großer Auflösung aufgenommen, das bis jetzt veröffentlichte Zahlenmaterial genügt aber nicht, um den Zusammenhang der Begleitlinien mit den Absorptionsbanden zu untersuchen.

Absorption und Fluoreszenz bei Erregung mit weißem Licht. Das Absorptionsspektrum des Schwefels ist ausführlich von Graham[2]) behandelt worden; Graham fand zwei getrennte Absorptionsgebiete, eins im Blauviolett, das andere im Ultraviolett. Das erste, das nur bei sehr hohen Drucken und nicht sehr hoher Temperatur erscheint, schreibt er dem S_8-Molekül zu. Das andere, welches er dem S_2-Molekül zuordnet, stimmt mit dem von mir gemessenen gut überein.

Es wurde zunächst, ebenso wie im Tellur und Selen, festgestellt, daß nur die Intensitäten der Absorptions- und Fluoreszenzbanden, nicht aber die Struktur der Spektren sich mit Erhöhung der Temperatur und des Druckes ändern. Ebenso wurde festgestellt, daß die Absorptions- und Fluoreszenzspektra innerhalb der Meßgenauigkeit vollständig übereinstimmen bzw. das eine Fortsetzung des anderen ist. Die Bandenkanten sind in der Tabelle 14 angegeben. Die Banden des Fluoreszenzspektrums stimmen mit den Banden des Spektrums im Geisslerrohr und in der Flamme (Kaysers Handbuch der Spektroskopie, Bd. VI, S. 421) gut überein.

Die Banden machen im allgemeinen noch diffuseren Eindruck als in Selen und Tellur. Tabelle 15 gibt das Kantenschema der Spektren wieder. Verhältnismäßig scharf sind nur die Banden der Serie $n = 0$ in Absorption; diese Serie wird durch die Formel

$$\nu = 33\,389 + 408{,}4\,m - 2{,}7\,m^2$$

[1]) V. Henri und C. M. Teves, C. R. **179**, 1156, 1924.
[2]) J. J. Graham, Proc. Roy. Soc. (A) **84**, 311, 1911.

Tabelle 14.

Kanten des Absorptions- und des Fluoreszenzspektrums des Schwefels. Sterne an den Zahlen zeigen, daß Maxima gemessen sind.

Wellenzahlen		Wellenlänge	Wellenzahlen		Wellenlänge	Wellenzahlen		Wellenlänge
Fl.	Abs.		Fl	Abs.		Fl.	Abs.	
17 477*		5720	24 900		4015	31 240	31 250	3200
17 679*		5655	25 320		3948	31 353	31 345	3189
17 880*		5591	25 560		3911		31 405	3183
18 068*		5533	25 246		3809	31 538	31 530	3170
18 262*		5474	26 407		3786	31 629	31 645	3159
18 453*		5418	26 795		3731	31 742	31 740	3150
18 638*		5364	26 930		3712		31 825	3141
18 830*		5309	27 070		3693	31 950	31 940	3129
19 045*		5249	27 196		3676		32 035	3121
19 250*		5193	27 353		3655	32 140	32 125	3111
19 435*		5144	27 490		3637		32 245	3100
19 642*		5090	27 628		3618	32 362	32 350	3089
19 830*		5041	27 760		3601		32 665	3060
20 040*		4989	28 042	28 025	3565	32 791	32 795	3049
20 240*		4939	28 174		3548		33 090	3021
20 450*		4889	28 307	28 307	3532	33 150		3016
20 650*		4841	28 440		3515		33 389	2994
20 869*		4790	28 568	28 570	3499	33 489	33 491	2985
21 063*		4746	28 708		3482		33 780	2959
21 269*		4700	28 828	28 830	3468	33 876	33 876	2951
21 466*		4657	28 980	28 995	3449		34 180	2939
21 680*		4611	29 130	29 160	3432	34 249	34 237	2920
21 899*		4565	29 268	29 260	3417		34 589	2890
22 109*		4522	29 420	29 420	3398		34 970	2859
22 319*		4479	29 565	29 550	3382		35 358	2827
22 545*		4434	29 685	29 700	3368		35 720	2799
22 758*		4393	29 835	29 830	3351		36 110	2768
22 952*		4356	29 980	29 980	3335		36 480	2740
23 162		4316	30 115	30 115	3320		36 850	2713
23 380		4276	30 250	30 240	3306		37 210	2687
23 600		4236	30 418	30 410	3287		37 550	2662
23 810		4199	30 524		3275		37 900	2638
24 010		4164	30 658		3261		38 240	2614
24 260		4121		30 705	3256		38 580	2593
24 420		4094	30 835	30 840	3242		38 910	2569
24 670		4052	31 098	31 115	3214		39 240	2548

wiedergegeben, oder in rationeller Form (gültig für alle Serien $n = \text{const}$):

$$v = a + 424{,}4\, n' - 2{,}7\, n'^2,$$

wobei für die erste Serie $a = 32\,140\ \text{cm}^{-1}$ ist. Die beobachteten und berechneten Werte für die Kanten der Serie $n = 0$ sind in der Tabelle 16 angegeben.

Das Absorptionsspektrum ist nur bis $28\,025\ \text{cm}^{-1}$ ausgemessen, reicht aber viel weiter ins Sichtbare, auch noch bei $22\,000\ \text{cm}^{-1}$ sind Banden zu sehen, welche aber nicht mehr ausgemessen werden konnten.

Absorption. Tabelle 15. Kantenschema des Absorpt[illegible]

n \ n'	0	Int.	$\Delta\nu$	1	Int.	$\Delta\nu$	2	Int.	$\Delta\nu$	3	Int.	$\Delta\nu$	4	Int.
Absorption.														
0										33 389	0	391	33 780	0
1	31 405	1	420	31 825	2	420	32 245	1	420	32 665	3	425	33 090	3
2	30 705	1	410	31 115	3	415	31 530	3	410	31 940	3	410	32 350	3
3	29 980	3	430	30 410	3	430	30 840	3	410	31 250	3	395	31 645	1
4	29 260	3	440	29 700	3	415	30 115	2						
5	28 570	3	425	28 995	3	425	29 420	0	410	29 830	0	410	30 240	2
6				28 307	0					29 160	0	390	29 550	1
7							28 025	1					28 830	1
Fluoreszenz.														
0														
1														
2				31 098	1	440	31 538	2	412	31 950	3	412	32 362	3
3	29 980	2	438	30 418	3	417	30 835	3	405	31 240	3	389	31 629	0
4	29 268	3	417	29 685	3	430	30 115	3	409	30 524	1			
5	28 568	3	412	28 980	3	440	29 420	0	415	29 835	1	415	30 250	3
6				28 307	3	401	28 708	1	422	29 130	4	435	29 565	1
7	27 196	2	432	27 628	1	414	28 042	3	398	28 440	4	388	28 828	1
8				26 930	2	423	27 353	3	407	27 760	1	414	28 174	3
9				26 246	3					27 070	2	420	27 490	3
10				25 560	3					26 407	3	388	26 795	2
11				24 900	1	420	25 320	2						
12				24 260	1	410	24 670	2						
13				23 600	1	410	24 010	2	410	24 420	3			
14				22 952	2	428	23 380	2	430	23 810	3			
15				22 319	2	439	22 758	0	404	23 162	2			
16				21 680	0	428	22 109	1	436	22 545	1			
17				21 063	1	403	21 466	1	433	21 899	0			
18				20 450	1	419	20 869	1	400	21 269	2			
19				19 830	1	410	20 240	1	410	20 650	1			
20				19 250	1	392	19 642	1	398	20 040	1			
21				18 638	0	407	19 045	0	390	19 435	1			
22				18 068	0	385	18 453	0	377	18 830	0			
23				17 477	0	403	17 880	0	382	18 262	0			
24										17 679	0			
	Mittel		425			417			408			406		40[illegible]

Es konnte somit nicht festgestellt werden, ob diese langwelligen Banden mit den Banden im Blauviolett, welche Graham untersucht und nur sehr roh ausgemessen hat, übereinstimmen; sie scheinen aber mit den Fluoreszenzbanden zu koinzidieren und somit ebenfalls S_2-Molekülen anzugehören. Es bleibt dann unverständlich, warum das Spektrum bei höheren Drucken in zwei getrennte Gebiete zerfällt.

Dobbie und Fox[1]), welche das Absorptionsspektrum des Schwefels bei höheren Temperaturen untersucht haben, zeigen, daß eine merkwürdige Änderung im Spektrum bei 650° stattfindet, indem die Absorption bei

[1]) J. J. Dobbie und J. J. Fox, Proc. Roy. Soc. (A) **95**, 484, 1919.

und des Fluoreszenzspektrums des Schwefels.

5	Int.	$\Delta\nu$	6	Int.	$\Delta\nu$	7	Int.	$\Delta\nu$	8	Int.	$\Delta\nu$	9	Int.	$\Delta\nu$
34 180	0	409	34 589	1	381	34 970	2	388	35 358	3	362	35 720	4	390
33 491	3	385	33 876	1	361	34 237	1							
32 035	1					32 795	3							
31 345	1	395	31 740	1	385	32 125	1							
33 489	0	387	33 876	0	363	34 249	0							
			33 150	0										
						32 791	0							
31 353	1	389	31 742	2	398	32 140	2							
30 658	2													
Mittel		393			378									

Absorption (Fortsetzung).

n' / n	10	Int.	$\Delta\nu$	11	Int.	$\Delta\nu$	12	Int.	$\Delta\nu$	13	Int.	$\Delta\nu$	14	Int.	$\Delta\nu$
0	36 110	4	370	36 480	5	370	36 850	5	360	37 210	5	340	37 550	4	350

Absorption (Fortsetzung).

n' / n	15	Int.	$\Delta\nu$	16	Int.	$\Delta\nu$	17	Int.	$\Delta\nu$	18	Int.	$\Delta\nu$	19	Int.	$\Delta\nu$
0	37 900	3	340	38 240	3	340	38 580	2	330	38 910	1	330	39 240	0	

dieser Temperatur, und zwar unabhängig vom Druck, ein Maximum erreicht und sich bei weiterer Temperaturerhöhung vermindert und nach kürzeren Wellenlängen zusammenzieht. Dieser Umschlag macht sich äußerlich dadurch kenntlich, daß die Farbe des durchgehenden Lichtes, welche bei 650° rot ist, bei höherer Temperatur ins Gelbliche übergeht. Die Autoren bringen diese Erscheinung damit in Zusammenhang, daß bei der Temperatur 650° die Dampfdichte ungefähr dem Molekül S_8 entspricht, und daß eben dieses Molekül größere Absorptionsfähigkeit besitzt. Ein Vergleich mit den Messungen von Dobbie und Fox ist dadurch erschwert, daß ihre Meßreihen bei verschiedener Temperatur keine Übereinstimmung zeigen. Es stimmen aber bei allen Temperaturen viele Banden mit Fluoreszenzbanden überein, und zwar bei 650° am besten; ob andere dazwischenliegende Banden des Absorptionsspektrums mehratomigen Schwefelmolekülen angehören oder nur wegen ihrer Schwäche nicht im

Tabelle 16. Serie $n = 0$ im Absorptionsspektrum des Schwefels.

n'	Beobachtet	Berechnet	n'	Beobachtet	Berechnet
3	33 389	33 389	12	36 850	36 845
4	33 780	33 796	13	37 210	37 201
5	34 180	34 194	14	37 550	37 552
6	34 589	34 589	15	37 900	37 899
7	34 970	34 978	16	38 240	38 239
8	35 358	35 362	17	38 580	38 575
9	35 720	35 741	18	38 910	38 904
10	36 110	36 114	19	39 240	39 229
11	36 480	36 482			

Fluoreszenzspektrum gemessen worden sind, läßt sich nicht entscheiden. Gegen die erste Möglichkeit spricht die Tatsache, daß Henri und Teves[1]) nur bei Se_2-Molekülen eine diskontinuierliche Bandenabsorption gefunden haben. Die Abschwächung der Absorption oberhalb 650° ist vielleicht nur dadurch verursacht, daß bei dieser Temperatur nach Preuner und Schupp[2]) die Dissoziation $S_2 \rightarrow 2\,S$ merklich zu werden anfängt; diese Vermutung wird dadurch verstärkt, daß auch in der Fluoreszenz eine Verminderung der Helligkeit bei 650° von Diestelmeier[3]) gefunden ist. Nach Dobbie und Fox, welche bei dieser Temperatur den Übergang von drei- zu zweiatomigen Molekülen annehmen, sollte man das Gegenteil erwarten.

In Absorption scheinen auch im Schwefel die Intensitäten sich innerhalb einzelner Serien zu höheren Quantenzahlen n' zu verschieben, wenn man zu niedrigeren Quantenzahlen n übergeht. In Fluoreszenz sind die Intensitäten innerhalb der Serien $n' =$ const zu längeren Wellen gegenüber der Absorption verschoben; die Unregelmäßigkeit der Intensitätsverteilung in diesen Serien ist noch größer als in Tellur und Selen.

Die R-Serie, erregt mit der Linie 3132, fällt in die Serie $n' = 3$; der Intensitätsverlauf in diesen beiden Serien ist derselbe. Das ist im allgemeinen zu erwarten, aber nicht unbedingt notwendig, da zum Ausfall einer R-Linie nicht die ganze Bande, in welcher die Linie liegt, unbedingt ausfallen muß, sondern nur die entsprechende Linie der Bande.

Als Resultat der zahlreichen Untersuchungen in verschiedenen Dämpfen, welche V. Henri[4]) mit seinen Mitarbeitern aufgestellt hat, hat er einen allgemeinen Satz über die Struktur der Absorptionsspektren

[1]) V. Henri und C. M. Teves, C. R. **179**, 1156, 1924.
[2]) G. Preuner und W. Schupp, ZS. f. phys. Chem. **68**, 129, 1910.
[3]) F. Diestelmeier, ZS. f. wiss. Phot. **15**, 18, 1916.
[4]) V. Henri, Structure des Molécules, Kap. V, S. 82. Paris 1925.

ausgesprochen: bei dem Übergang im Absorptionsspektrum von langen Wellen zu kürzeren findet man zunächst Banden mit Feinstruktur, d. h. mit gequantelter Rotationsenergie, dann eine Folge enger, aber kontinuierlicher Banden, bei welchen also nur noch die Kernschwingungsenergie gequantelt ist, zuletzt breite, vollständig kontinuierliche Banden.

Die theoretische Deutung dieser Erscheinung ist nach Henri darin zu suchen, daß das Molekül, bevor es dissoziiert wird, in verschiedene Energiezustände, welche er Vordissoziationszustände (états de prédissociation) nennt, übergehen kann. In dem langwelligen Gebiet, wenn das Molekül durch Absorption nur wenig Energie aufnimmt, sind die Rotationszustände gequantelt; weiter nach Violett aber, wenn die Kernschwingungs- oder Elektronenenergie eine gewisse Grenze übersteigt, wird der Rotationszustand nicht mehr gequantelt, der Kernschwingungszustand dagegen wird es noch immer — es tritt der Zustand der Vordissoziation ein. In diesem Zustand ist die Bindung der Atome gelockert, es tritt aber noch keine Dissoziation ein, da das Molekül sofort in den normalen Zustand zurückkehrt. Nach Born und Franck[1]) ist das Verschwinden der Rotationsquantelung darauf zurückzuführen, daß die Lebensdauer im erregten Zustand kurz ist gegenüber der Rotationsdauer. Bei noch höherer Anregung, d. h. bei der Absorption von kurzwelligerem Licht, wird die Bindung der Atome noch lockerer, und das Molekül nähert sich der vollständigen Dissoziation.

V. Henri und Teves[2]) haben das Absorptionsspektrum des Schwefels mit großer Dispersion untersucht und ihre Ergebnisse in Anschluß an die oben angedeutete Theorie folgenderweise interpretiert. Sie teilen das ganze Spektrum in vier Teilgebiete:

1. Zwischen 3700 und 2948 Å. Neun Bandengruppen mit Feinstruktur, verteilt nach der Formel:

$$1/\lambda = 27\,027 + 700\,n.$$

Elektronenanregung 27 027 . 2,85 = 76 950 g-cal.

Kernschwingungsfrequenz 700 cm^{-1}.

2. Zwischen 3332,7 und 2794,2 Å. 14 Gruppen mit derselben Feinstruktur, verteilt nach der Formel:

$$1/\lambda = 30\,006 + 397\,n.$$

Elektronenanregung 85 500 g-cal.

Kernschwingungsfrequenz 397 cm^{-1}.

---

[1]) M. Born und J. Franck, ZS. f. Phys. **31**, 411, 1925.

[2]) V. Henri und C. M. Teves, C. R. **179**, 1156, 1924.

3. Zwischen 2794,2 und 2592 Å. Acht Gruppen, zusammengesetzt aus engen, aber kontinuierlichen Banden. Die Gruppen sind verteilt nach der Formel:

$$1/\lambda = 35\,788{,}4 + 360\,n.$$

Elektronenanregung 102 100 g-cal.

Kernschwingungsfrequenz 360 cm^{-1}.

4. Zwischen 2592 und 2475 Å. Sieben breite, kontinuierliche Banden, verteilt nach der Formel:

$$1/\lambda = 38\,580 + 300\,n.$$

Elektronenanregung 110 000 g-cal.

Kernschwingungsfrequenz 300 cm^{-1}.

Leider ist das Zahlenmaterial dieser Messungen bis jetzt nur unvollständig veröffentlicht. Es sind nur die mittleren Abstände der Bandengruppen angegeben, und da die aus den beigefügten Photogrammen abzulesenden Werte einiger Banden mit den aus den Formeln berechneten nicht ganz übereinstimmen, ist zu schließen, daß ein Gang in den Abständen vorhanden ist, welcher ein quadratisches Korrektionsglied in den Formeln erforderlich macht. Außerdem scheint ein Druckfehler in der Formel für das zweite Gebiet vorzuliegen, da die Übereinstimmung außerordentlich schlecht ist. Deshalb wurden zum Vergleich mit meinen Messungen aus den Photogrammen von Henri die Wellenzahlen einiger Banden dieses Gebiets bestimmt und die Werte der übrigen daraus durch Addition der von Henri angegebenen mittleren Abstände berechnet. Die Genauigkeit solcher Messungen ist gewiß nicht groß, sie genügt aber, um einen Vergleich zu ermöglichen.

In der schematischen Fig. 7 sind in der Skale der Wellenzahlen die Banden der vier Gebiete nach Henri eingetragen (die berechneten sind punktiert gezeichnet), darunter ist rechts unter dem Strich die Serie $n = 0$ eingezeichnet und anschließend an ihre Banden nach links die von diesen ausgehenden Serien $n' =$ const dargestellt (punktiert sind hier die nach dem Kantenschema zu erwartenden, aber nicht beobachteten Banden). Es sind alle Banden eingetragen, gleichgültig, ob sie nur in Fluoreszenz, nur in Absorption oder in beiden Spektren gemessen sind.

Man sieht, daß die Bandengruppen des ersten Gebiets mit der Serie $n' = 3$ zusammenfallen; die Banden des zweiten Gebiets teilweise mit Banden anderer Serien $n' =$ const koinzidieren, teilweise, zusammen mit



Banden des dritten und vierten Gebiets, die stärkste Serie $n = 0$ bilden[1]). Auf den Photogrammen von Henri sieht man außer den von ihm angegebenen Banden noch andere angedeutet, welche ebenfalls mit von mir gemessenen Banden zusammenzufallen scheinen.

Wenn man das in dieser Arbeit dargestellte Kantenschema des Schwefelspektrums mit den Resultaten von Henri vergleicht, so sieht man, daß bei allen Übergängen von den unteren Niveaus zu den tiefsten

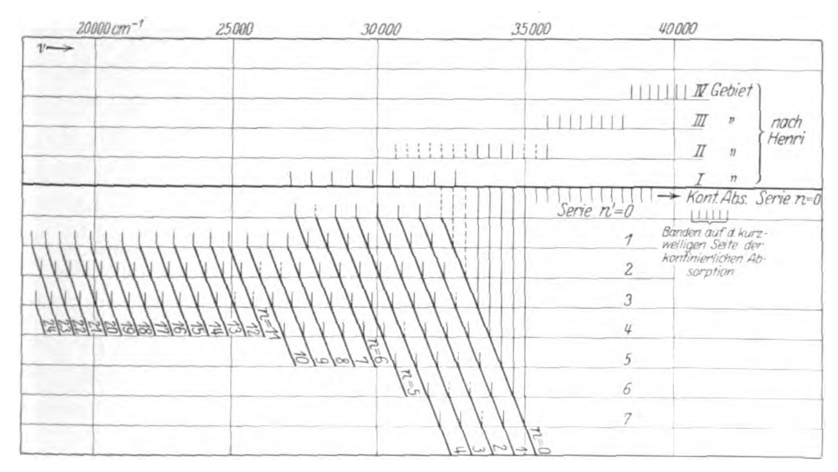


Fig. 7. Schematische Darstellung des Schwefelspektrums.

oberen (Gebiet 1 und 2 von Henri) die Rotationsenergie gequantelt ist, daß die Quantelung aufhört bei den Übergängen zu den höheren Niveaus des erregten Zustandes.

Falls die in dieser Arbeit angegebene Anordnung der Banden richtig ist, so müssen die Henrischen Resultate dahin geändert werden, daß die Elektronenanregung für das ganze Bandensystem dieselbe bleibt (oder daß die verschiedenen Elektronenanregungen sehr nahe aneinanderliegen, welche Möglichkeit im Anfang der Arbeit diskutiert wurde), ebenso wie die Kernschwingungsfrequenz des erregten Zustandes. Die unstetige Änderung dieser letzten von $397\,cm^{-1}$ zu $360\,cm^{-1}$ und $300\,cm^{-1}$ nach Henri an Stelle einer allmählichen Abnahme ist wahrscheinlich darauf zurückzuführen, daß er nur die mittleren Abstände vieler Bandengruppen angibt.

[1]) Die langwelligen Banden des zweiten Gebiets bilden vielleicht auch die Fortsetzung der Serie $n = 0$. Wenn das der Fall wäre, so wäre der ersten vertikalen Reihe in der Tabelle 15 die Quantenzahl $n' = 4$ statt $n' = 0$ zuzuordnen.



Was die Deutung der Strukturänderung der Banden anbetrifft, so ist sie insofern gegenüber der von Henri angegebenen zu modifizieren, daß das Verschwinden der Feinstruktur nicht bei Erhöhung der Elektronenenergie (welche ja für alle Banden des Spektrums dieselbe ist), sondern bei Übergängen zu höheren Kernschwingungsniveaus des erregten Zustandes stattfindet. Übrigens bemerkt an anderer Stelle auch Henri, daß das Eintreten des Vordissoziationszustandes auch durch Erhöhung der Kernschwingungsfrequenz verursacht werden kann, wie das ganz allgemein, auch für die vollständige Dissoziation, von Franck[1]) angenommen wird.

Im übrigen kann die Erklärung der Erscheinung dieselbe bleiben; es scheint immerhin merkwürdig, daß der Übergang von Banden mit Feinstruktur zu kontinuierlichen Banden verhältnismäßig scharf ist; Henri betont aber, daß dies nicht in allen von ihm untersuchten Spektren der Fall ist — in einigen ist dieser Übergang stetig. Auch der Umstand, daß in manchen Spektren kontinuierliche Banden zwischen solchen mit Feinstruktur liegen, findet in der oben angegebenen Deutung seine Erklärung, denn es ist sehr wohl möglich, daß die Übergänge von den höheren Niveaus des Normalzustandes zu höheren des erregten Zustandes in der Skale der Wellenzahlen, zwischen solchen von untersten normalen zu den untersten erregten und von höheren normalen zu den untersten erregten, liegen.

Einfluß der Temperatur und des Druckes. Bei der Temperatur von 400° fängt die Fluoreszenz des Schwefels bei Drucken von der Größenordnung 10^{-3} mm an sichtbar zu werden; bei 10^{-2} mm Druck ist sie schon sehr intensiv; bei 1 mm fängt sie an, sich in die Nähe der Eintrittsstelle des erregenden Lichtbündels zusammenzuziehen, wo sie noch bis zu viel höheren Drucken, sicher bis zu 250 mm, zu beobachten ist. Diese Angaben beziehen sich ebenso auf die Bandenfluoreszenz wie auch auf die Resonanzspektren, welche bis zu so hohen Drucken als solche erhalten bleiben. Da die im Sichtbaren liegenden Banden bzw. Resonanzlinien nur sehr geringe Intensität im Vergleich mit den ultravioletten besitzen, so ist zu schließen, daß diese letzten bei noch niedrigeren Drucken erscheinen.

Bei dem Druck 10^{-1} mm konnte die Fluoreszenz und Resonanzstrahlung, in Übereinstimmung mit der Angabe von Steubing[2]), zunächst bei der Temperatur von 150° beobachtet werden. Die Helligkeit des

[1]) J. Franck, Trans. Farad. Soc. **21**, 1925 und ZS. f. phys. Chem. **120**, 144, 1926.

[2]) W. Steubing, Phys. ZS. **14**, 887, 1913.

Leuchtens steigt dann schnell bis zu der Temperatur von ungefähr 400°; das von Steubing angegebene Optimum bei 390° konnte dagegen nicht beobachtet werden, vielmehr bleibt die Helligkeit, in Übereinstimmung mit den Angaben von Diestelmeier[1]), bis zu 600° ziemlich konstant; bei höheren Temperaturen ist die Beobachtung wegen des Glühens des Ofens erschwert. Diestelmeier findet aber, wie oben erwähnt wurde, eine Abschwächung oberhalb 650°.

Ebenso wie in Tellur und Selen schließt sich, bei Erhöhung des Druckes, an die Serie $n = 0$ kontinuierliche Absorption an; es ist aber wenig wahrscheinlich, daß die letzte gemessene Bande auch wirklich die letzte dieser Serie ist, da im Gegensatz zu Selen und Tellur die Intensitäten der Banden in der Serie langsam abnehmen und die letzte schon recht schwach ist. Henri hat, wie die Fig. 7 zeigt, noch weitere Banden in diesem Gebiet beobachtet, welche möglicherweise die Fortsetzung dieser Serie bilden. Bei Drucken, bei welchen die kontinuierliche Absorption noch ein sehr enges Gebiet einnimmt, erscheint auf der Seite kürzerer Wellenlängen eine Reihe äußerst schwacher, breiter und diffuser Banden, deren Wellenlängen in der Tabelle 17 wiedergegeben sind. Eine Deutung dieser Banden anzugeben, ist vorläufig nicht möglich.

Tabelle 17. Banden auf der kurzwelligen Seite der kontinuierlichen Absorption im Spektrum des Schwefels.

Wellenzahl	$\Delta\nu$
41 830	
	265
41 565	
	235
41 330	
	230
41 100	
	230
40 870	
	270
40 600	

Sauerstoff. Das Absorptionsspektrum des ersten Elements der sechsten Gruppe befindet sich im weiten Ultraviolett. Es ist, ebenso wie das Emissionsspektrum, von vielen Autoren, zuletzt von Runge[2]), Leifson[3]) und Füchtbauer und Holm[4]) untersucht worden. Es gelang Birge und Sponer[5]), zu zeigen, daß alle von verschiedenen Autoren gemessenen Bandensysteme nur Teilgebiete eines ausgedehnten Sauerstoff-

[1]) F. Diestelmeier, ZS. f. wiss. Phot. **15**, 18, 1916.
[2]) C. Runge, Physica **1**, 254, 1921.
[3]) S. W. Leifson, Astrophys. Journ. **63**, 73, 1926.
[4]) Chr. Füchtbauer und E. Holm, Phys. ZS. **26**, 345, 1925.
[5]) R. T. Birge und H. Sponer, Phys. Rev. **28**, 259, 1926.

spektrums bilden, welches in seiner Gesamtheit, in der hier benutzten Schreibweise, durch die Formel

$$\nu = 49\,359{,}3 + (708\,n' - 13\,n'^2) - (1565{,}37\,n - 11{,}37\,n^2)$$

wiedergegeben werden kann. Die Kernschwingungsfrequenz ist somit

im erregten Zustand $= 708\,\mathrm{cm}^{-1}$,

im normalen Zustand $= 1565{,}37\,\mathrm{cm}^{-1}$.

Arsen. Von Elementen außerhalb der sechsten Gruppe wurde nur Arsen auf Resonanzspektra untersucht. Von den Linien des Hg-Bogens ruft nur die Quecksilberresonanzlinie 2537 Å ein äußerst schwaches Resonanzspektrum hervor. Tabelle 18 gibt die Wellenzahlen der Linien dieser Resonanzserie an, die Messungen sind aber wegen der Schwäche der Linien sehr ungenau. Für die Kernschwingungsfrequenz des normalen Zustandes ergibt sich im Mittel der Wert $420\,\mathrm{cm}^{-1}$. Die Analyse des Absorptionsspektrums, das von Lockyer[1]) beobachtet wurde, ist bis jetzt nicht durchgeführt worden.

Tabelle 18. R-Spektrum des Arsens erregt mit $\lambda = 2537$ Å.

Ordnung	Wellenzahl	$\Delta\nu$
— 1	39 850	
		441
0	39 409	
		404
1	39 005	
		425
2	38 580	
		410
3	38 170	

Temperaturleuchten. Das Temperaturleuchten von S, Se und Te ist von Paterno und Mazzuchelli[2]) untersucht worden, die Spektren wurden aber nicht ausgemessen.

Ich habe die drei Elemente in engen, dickwandigen Quarzröhrchen mit Bunsenbrenner, Luft- und Sauerstoffgebläse zum Leuchten gebracht und die Spektren aufgenommen. Eine Ausmessung der Spektra erübrigte sich, weil sie vollständig, auch in der Intensitätsverteilung, mit den Fluoreszenzspektren übereinstimmen. Bei der Temperaturerhöhung erscheinen im Temperaturleuchten immer weitere, kurzwelligere Banden des gesamten Spektrums, der Schwerpunkt des Leuchtens wird nach kürzeren Wellenlängen verlegt.

Dieses Leuchten der Dämpfe S, Se und Te scheint zusammen mit dem zuerst von Wood[3]) untersuchten Leuchten des Joddampfes die

[1]) J. N. Lockyer, Phil. Mag. 49, 320, 1875.

[2]) E. Paterno und A. Mazzuchelli, Lincei Rend. 17, 428, 1908.

[3]) R. W. Wood, Phil. Mag. 12, 329, 1906.

einzige bisher bekannte Erscheinung dieser Art zu sein, welche zweifellos der Temperaturanregung der Moleküle zuzuschreiben ist (vgl. J. Franck, Handbuch der Physik XXIII, 737 und 772).

Das Leuchten fängt an merklich zu werden bei Temperaturen zwischen 800° und 1000°.

IV. Zusammenhang zwischen den Spektren der Elemente der sechsten Gruppe.

Die Struktur der Spektren. Die regelmäßige Verschiebung des Absorptions- und Fluoreszenzgebietes der Moleküle Te_2, Se_2, S_2 und O_2 nach kürzeren Wellen bei dem Übergang zu leichteren Elementen ist bereits von Steubing[1]) bemerkt worden. Steubing und auch andere Autoren, welche die Spektra dieser Elemente untersucht haben, erwähnen ebenfalls ihre Ähnlichkeit, ohne auf diese näher einzugehen. Die Betrachtung der Kantenschemata von Te, Se und S zeigt, daß die Ähnlichkeit tatsächlich sehr weitgehend ist; besonders stark ist sie in den Fluoreszenzspektren ausgeprägt, da in diesen die schwächeren Banden leichter zu messen sind und die Spektren ihrer Natur nach vollständiger ausgebildet sind als die Absorptionsspektren.

Die schematische Fig. 7, welche das Spektrum des Schwefels darstellt, kann ebensogut auch zur Veranschaulichung der anderen Spektren dienen, nur die Abstände der Banden, nicht ihre Anordnung, würde dabei zu ändern sein.

Im folgenden wird als Spektrum schlechthin die Gesamtheit aller in Fluoreszenz oder in Absorption beobachteten Banden bezeichnet; der Unterschied beider Spektren ist ja, wie oben gezeigt wurde, mehr ein zufälliger, da in Fluoreszenz die kurzwelligeren Banden wegen Reabsorption fehlen, im Absorptionsspektrum dagegen fehlen die langwelligeren wegen der Temperaturverteilung der Moleküle auf den unteren Kernschwingungsniveaus.

Bei allen untersuchten Dämpfen kann man das Spektrum seinem Aussehen nach in vier Gebiete teilen. Am kurzwelligen Ende befindet sich eine einzige Kantenfolge, welche die Serie $n = 0$ bildet; sie ist stärker als die anderen Serien und ist bei niedrigen Dampfdrucken allein in Absorption vorhanden. Weiter nach Rot befindet sich ein Gebiet, welches sehr unübersichtlich erscheint, da sich dort verschiedene Serien überlagern. Noch weiter nach Rot wird das Spektrum wieder über-

[1]) W. Steubing, Phys. ZS. **14**, 887, 1913.



sichtlich und besteht aus drei besonders langen Serien $n' = \text{const}$, welche so ineinandergeschoben sind, daß sie als eine einzige, regelmäßige Folge von Banden, deren Abstand ein Drittel des Abstandes in jeder Serie ist, erscheinen. Dieser Teil des Spektrums ist besonders gut in Fluoreszenz ausgebildet[1]). Die drei besonders langen Serien scheinen in den drei Elementen denselben Quantenzahlen $n' = 1$, $n' = 2$, $n' = 3$ zugeordnet zu sein. Die Numerierung ist aber, wie an entsprechenden Stellen erwähnt wurde, theoretisch nicht gesichert.

Am äußersten roten Ende des Spektrums befinden sich endlich bei Te und Se Systeme von breiten Banden mit Feinstruktur, welche nahezu denselben Abstand wie die Linien der Resonanzserien haben.

Die Analogie beschränkt sich aber nicht nur auf die Anordnung, sondern geht viel weiter. Die in Skale der Wellenzahlen dargestellten Spektren von Se und Te lassen sich durch Verschiebung in das entsprechende Spektralgebiet zur Deckung bringen, falls nur der Maßstab der Zeichnung für beide proportional ihren Ordnungszahlen gewählt wird. Dasselbe gilt, allerdings weniger genau, auch für Schwefel. Aus der Ähnlichkeit der so dargestellten Spektren geht hervor, daß die breiten Banden für das Schwefelspektrum im Rot, wo keine Untersuchungen aufgestellt wurden, zu suchen sind.

Der Grund für die so weitgehende Ähnlichkeit der Spektren liegt in der Anordnung der Energieniveaus, welche im folgenden untersucht wird.

Termdarstellung der Spektren. Durch Verbindung der Formeln für die Serien $n = \text{const}$ und $n' = \text{const}$ lassen sich die Formeln ableiten, welche das ganze Spektrum darstellen. Sie lauten:

$$\text{Te} \dots \nu = 22671 + (163\, n' - 1\,.\, n'^2) - (250{,}4\, n - 0{,}53\, n^2)$$
$$\text{Se} \dots \nu = 27307 + (247{,}2\, n' - 2{,}3\, n'^2) - (397{,}5\, n - 1{,}32\, n^2)$$
$$\text{S} \dots \nu = 32140 + (424{,}4\, n' - 2{,}7\, n'^2) - (724{,}5\, n - 2{,}91\, n^2)$$
$$\text{O}^{2)} \dots \nu = 49359{,}3 + (708\,.\, n' - 13\, n'^2) - (1565{,}37\, n - 11{,}37\, n^2)$$

(Die gestrichenen Größen beziehen sich auf den erregten Zustand.)

Aus den Formeln für die vier Elemente kann man erstens entnehmen, daß die Spektren sich beim Übergang zu leichteren Elementen

[1]) Es ist bemerkenswert, daß auch in einigen anderen Spektren (in P nach Geuter, ZS. f. wissenschaftl. Phot. 7, 1, Tafel I, 1907; in Zinn nach von der Seipen, ebenda, S. 76) das rote Ende aus drei besonders starken Serien besteht, deren Anordnung ganz analog ist.

[2]) C. Runge, Physica 1, 254, 1921.

regelmäßig nach kürzeren Wellen verschieben. Zweitens sieht man, daß die Auflockerung der Bindung bei dem Übergang in den erregten Zustand von Te zu O regelmäßig anwächst. Als Maß der Auflockerung wählt Kuhn[1]) bei seinen analogen Untersuchungen am Cl und Br die relative Änderung der quasi-elastischen Kraft in beiden Zuständen; diese

Tabelle 19. Änderung der quasielastischen Kraft der Bindung beim Übergang in den erregten Zustand.

b = Kernschwingungsfrequenz im Normalzustand,
b' = „ im erregten Zustand.

	b	b'	$\frac{b^2 - b'^2}{b^2}$
O	1565	708	0,80
S	724	424	0,66
Se	397	247	0,61
Te	250	163	0,57
Cl	565	180	0,90
Br	325	160	0,75
J	213	122	0,67

Kraft ist bis auf einen konstanten Faktor gleich dem Quadrat der ersten Kernschwingungsfrequenz multipliziert mit der resultierenden Masse, die relative Änderung ist also durch die Formel $\frac{b^2 - b'^2}{b'^2}$ gegeben, wo b bzw. b' die Kernschwingungsfrequenz im normalen bzw. erregten Zustande bedeuten. Die Werte dieses Ausdruckes sind in die Tabelle 19 eingetragen, neben den entsprechenden Werten für J, Cl und Br nach Kuhn. Der Gang in beiden Gruppen ist sehr ähnlich, und auch die absoluten Werte für die Nachbarelemente sind wenig verschieden. Drittens kann man aus den Formeln entnehmen, daß die Kernschwingungsfrequenzen im Normalzustand umgekehrt proportional den Ordnungszahlen der Elemente sind.

Über die Beziehungen zwischen der Kernschwingungsfrequenz und der Lage der Elemente im periodischen System ist bisher sehr wenig bekannt. Experimentell ist diese Frage von Datta[2]) behandelt, welcher für die Erdalkalifluoride die Beziehung

$$\frac{\log \beta \,.\, \log M}{\alpha} = \text{const} \qquad \text{oder} \qquad \frac{\log \beta \,.\, \sqrt{m'}}{\alpha} = \text{const}$$

gefunden hat. Hier bedeuten α und β die Konstanten der Deslandresschen Formeln für die entsprechenden Spektren in der Form $v = \alpha - \beta m$

[1]) W. Kuhn, ZS. f. Phys. **39**, 77, 1926.
[2]) S. Datta, Proc. Roy. Soc. (A) **99**, 436, 1921.

$-\gamma m^2$, m' das Molekulargewicht, M die Summe der Ordnungszahlen der Atome im Molekül.

Unsere Kenntnisse über die Kräfte, welche die Bindung der Atome im Molekül verursachen, sind zu gering, um daraus Schlüsse auf ihre Beziehung zum Atomgewicht ziehen zu können. Es wäre vielleicht der umgekehrte Weg gangbar — aus den experimentell festgestellten Werten der Kernschwingungsfrequenz etwas weiter in das Wesen dieser Kräfte vorzudringen. Es zeigt sich, daß die umgekehrte Proportionalität mit den Ordnungszahlen nicht nur in der sechsten Gruppe, sondern auch in den Nachbargruppen erfüllt ist. Tabelle 20 gibt alle bekannten Kernschwingungsfrequenzen für die Elemente der Gruppen V, VI und VII wieder. Die zwei letzten Spalten der Tabelle 20 geben die Produkte der Kernschwingungsfrequenzen mit den Atomgewichten bzw. Ordnungszahlen wieder. Wie die Bemerkungen unter der Tabelle 20 zeigen, ist der Wert 2150 cm^{-1} für N_2 wenig zuverlässig, der Wert 690 cm^{-1} für P wahrscheinlich zu klein. Wenn man noch berücksichtigt, daß die Angaben von Kuhn nicht durch Kenntnis der Resonanzserien gesichert sind, und daß überdies bei Cl (wo der Gang in den Serienabständen, d. h. der Koeffizient des quadratischen Gliedes besonders groß ist) eine etwas andere Numerierung der Serien eine Vergrößerung des Wertes für die erste Kernschwingungsfrequenz zur Folge haben würde, so sieht man, daß die umgekehrte Proportionalität mit der Ordnungszahl ziemlich gut erfüllt ist, die Produkte scheinen keinen ausgeprägten systematischen Gang aufzuweisen [1]).

Da die Kernschwingungsfrequenzen bei gleichen Bindungskräften umgekehrt proportional den Wurzeln aus den Massen und in der ersten Annäherung auch aus den Ordnungszahlen sein müssen, so führt die gefundene Beziehung zum Schluß, daß die Kräfte selbst nahezu umgekehrt proportional den Atomgewichten, bzw. Ordnungszahlen sind. Welchen physikalischen Sinn diese Beziehung hat, läßt sich vorläufig mangels theoretischer Kenntnisse nicht sagen.

---

[1]) Als erstes Resultat einer Arbeit über Resonanzspektren in Na, K und im Na-K-Gemisch, welche gemeinsam mit Prof. Pringsheim hier im Institut zurzeit ausgeführt wird, kann mitgeteilt werden, daß die ersten Kernschwingungsfrequenzen der Moleküle Na_2 und K_2 im Normalzustand etwa 160 bzw. 90 cm^{-1} sind, die Kernschwingungsfrequenz des Moleküls NaK wahrscheinlich etwa 125 cm^{-1} ist. Somit ist die umgekehrte Proportionalität mit der Ordnungszahl auch hier erfüllt, wenn man als „Ordnungszahl" des Moleküls die Zahl seiner Elektronen bezeichnet. Der Proportionalitätsfaktor ist allerdings ein anderer, wie das kaum anders zu erwarten ist.

Tabelle 20. Beziehungen zwischen Atomgewicht, Ordnungszahl und Kernschwingungsfrequenz.

Gruppe der per. Syst.	Periode	Element	a Atomgewicht	b Ordnungszahl	c Kernschwingungsfrequenz	nach	c . a	c . b
V	2	N	14	7	2150[1])	Birge und Sponer[3])	30 100	15 050
	3	P	31	15	etwa 690[2])	Geuter[4])	21 390	10 350
	4	As	75	33	etwa 420	Rosen	31 500	13 860
VI	2	O	16	8	1565,37	Birge und Sponer[3])	25 046	12 523
	3	S	32,1	16	724,5	Rosen	23 256	11 592
	4	Se	79,2	34	397,5	"	31 482	13 515
	5	Te	127	52	250,4	"	31 801	13 021
VII	3	Cl	35,5	17	565	Kuhn[5])	20 057	9 605
	4	Br	79,9	35	325	"	25 967	11 375
	5	J	127	53	213	Mecke[6])	27 051	11 289

Bemerkung: Die Tabelle 20 unterscheidet sich wesentlich von der in der vorläufigen Mitteilung (Naturwissensch. **14**, 978, 1926) angegebenen, da damals die Arbeit von Birge und Sponer noch nicht bekannt war und die rationellen Formeln für die *R*-Spektra in Te, Se und S noch nicht benutzt wurden.

Die weitgehende Ähnlichkeit zwischen den Spektren des Tellurs und des Selens läßt sich darauf zurückführen, daß die linearen Koeffizienten in den Formeln sich nahezu umgekehrt proportional den Ordnungszahlen verhalten, beide Spektren müssen sich deshalb zur Deckung bringen lassen, wenn man den Maßstab der Zeichnung proportional den Ordnungszahlen wählt.

Eine andere bemerkenswerte Gesetzmäßigkeit, welche vielleicht bloß auf Zufall beruht, ist die, daß für Elemente der sechsten Gruppe die Kernschwingungsfrequenz des einen Elements im erregten Zustand der Kernschwingungsfrequenz des nächstfolgenden schwereren im Normal-

---

[1]) Die Bandenserien n = const sind bei N_2 nach Birge und Sponer (Phys. Rev. **28**, 259, 1926) nicht bekannt. Der Wert 2150 cm^{-1} ist von ihnen nur aus Analogie mit CO vermutet (Fußnote auf S. 280), er ist somit wenig gesichert und nur vollständigkeitshalber in die Tabelle 20 eingetragen.

[2]) Geuter hat (ZS. f. wissensch. Phot. **5**, 54, 1907) das Bandenspektrum des *P* im Geisslerrohr beobachtet und die ultravioletten Banden in ein Kantenschema mit willkürlicher Numerierung eingeordnet. Aus dem Gang in den Serienabständen ist zu schließen, daß die erste Kernschwingungsfrequenz ungefähr bei 690 cm^{-1} liegt, wahrscheinlich aber noch etwas größer ist.

[3]) R. T. Birge und H. Sponer, Phys. Rev. **28**, 259, 1926.

[4]) P. Geuter, ZS. f. wissensch. Phot. **7**, 1, 1907.

[5]) W. Kuhn, ZS. f. Phys. **39**, 77, 1926.

[6]) R. Mecke, Ann. d. Phys. **71**, 104, 1923.

zustand nahezu gleich ist. Für die Elemente der siebten Gruppe ist das, wie die Tabelle 19 zeigt, nicht der Fall.

Intensitätsverhältnisse in Bandenspektren. Es sind in der letzten Zeit mehrere Bandensysteme in Kantenserien mit konstanter Differenz der Kernschwingungsfrequenzen ($n' - n = \text{const}$) angeordnet, so z. B. von Hulthén und Johansson[1]) für N_2, von Kronenberger und Pringsheim[2]) für Benzol. Ein Blick auf die Kantenschemata von S_2, Se_2 und Te_2 zeigt, daß eine solche Anordnung in diesen Dämpfen nicht möglich ist, daß hier die zusammengehörenden Serien vielmehr durch $n = \text{const}$ bzw. $n' = \text{const}$ charakterisiert sind. Zu dieser Art der Anordnung gehören auch die Serien im J_2, Cl_2 und Br_2. Der Zusammenhang beider Anordnungsarten ist ausführlich in der Arbeit von Kronenberger und Pringsheim besprochen.

Als Maß der Intensität kann man, mangels genauer Intensitätsmessungen, nur die Lage der beobachtbaren Banden innerhalb der Serien wählen, wie das Mecke für Jod gemacht hat. Die Kantenschemata für Te_2, Se_2, S_2, Cl_2 und Br_2 [die beiden letzten nach Kuhn[3])], sowie die Angaben für J_2 nach Mecke[4]) zeigen, daß in Fluoreszenz wie in Absorption Übergänge aus den tieferen bzw. höheren Niveaus des einen Zustandes vorzugsweise in die höheren bzw. tieferen Niveaus des anderen führen[5]). Die Intensitätsverhältnisse in allen diesen Spektren und auch in manchen anderen, z. B. in der ersten negativen Gruppe des Sauerstoffs nach Ellworth und Hopfield[6]), in den Schumannbanden des O_2 und in den β-Banden des NO nach Birge und Sponer[7]), erinnern an die Verhältnisse im Jod, welche Mecke (Ann. d. Phys. **71**, 1923) in Fig. 4, S. 133 veranschaulicht hat[8]). Nach Mecke ist das Spek-

---

[1]) E. Hulthén und Johansson, ZS. f. Phys. **26**, 308, 1924.

[2]) A. Kronenberger und P. Pringsheim, ebenda **40**, 75, 1926.

[3]) W. Kuhn, ebenda **39**, 77, 1926.

[4]) R. Mecke, Ann. d. Phys. **71**, 104, 1923.

[5]) Nach mündlicher Mitteilung von Herrn Prof. Pringsheim ist eine Bestätigung dieser Auffassung darin zu erblicken, daß die Farbe des bei Erregung mit weißem Licht fluoreszierenden Joddampfes bei Temperaturerhöhung nach längeren Wellen umschlägt (Pringsheim, ZS. f. Phys. **8**, 126, 1922). Die Erscheinung wäre so zu erklären, daß die Absorption aus den höheren Niveaus des Normalzustandes vorzugsweise zu den tieferen Niveaus des erregten Zustandes führt und daß von dort, bei der Emission, wiederum die höheren Niveaus des Normalzustandes am häufigsten erreicht werden, was dem langwelligeren Teil des gesamten Fluoreszenzspektrums entspricht.

[6]) V. Ellworth und J. J. Hopfield, Phys. Rev. **29**, 79, 1927.

[7]) R. T. Birge und H. Sponer, ebenda **28**, 259, 1926.

[8]) F. W. Loomis, ebenda **29**, 112, 1927.

trum des Jods längs Kurven $n . n'^2$ entwickelt; bei dem von mir am genauesten untersuchten Spektrum des Tellurs habe ich gefunden, daß die häufigsten Übergänge so erfolgen, daß die Summe $n + n'$ nahezu konstant bleibt. Ob dies auch für andere Dämpfe annähernd gilt, können nur genauere photometrische Untersuchungen zeigen.

In der letzten Zeit hat Condon[1]) in Weiterführung der Franckschen Überlegungen[2]) die Intensitätsverteilung in den Bandenspektren auf Grund des Verhaltens der potentiellen Energie in beiden Zuständen theoretisch abgeleitet. Die Theorie scheint in Fällen, wo genügende experimentelle Daten vorliegen, so auch für J_2, mit der Erfahrung auch quantitativ übereinzustimmen. Auf die oben erwähnten Spektren, welche in ihrer Intensitätsverteilung dem Jodspektrum analog sind und welche alle die starke Lockerung der Bindung beim Übergang in den erregten Zustand gemeinsam haben, ist mangels genauer Analyse der Feinstruktur der Banden eine Anwendung vorläufig nicht möglich. Für Einzelheiten muß auf die Arbeit von Condon verwiesen werden.

V. Optische Bestimmung der Dissoziationswärmen von S_2, Se_2 und Te_2.

Es sind in der letzten Zeit viele Arbeiten erschienen, welche, von den theoretischen Überlegungen von Franck[2]) ausgehend, die Frage der optischen Bestimmung der Dissoziationswärmen der Moleküle behandeln. Als zusammenfassende Darstellung der wichtigsten, sowohl theoretischen wie experimentellen Ergebnisse auf diesem Gebiete kann auf die öfters erwähnte Arbeit von Birge und Sponer[3]) verwiesen werden.

Das Wesentliche in den Franckschen Überlegungen besteht in der Behauptung, daß bei der Erhöhung der Kernschwingungsfrequenz die Bindung der Atome im Molekül immer lockerer wird, bis schließlich die Atome mit kinetischer Energie auseinanderfahren, was sich im Auftreten einer kontinuierlichen Absorption bzw. Fluoreszenz an der Grenze der Serien $n = \text{const}$ und $n' = \text{const}$ äußert. Die langwellige Grenze der kontinuierlichen Absorption, welche sich an die Konvergenzstelle der Serien $n = 0$ anschließt, entspricht somit der Dissoziationswärme des Moleküls, vermehrt um die Anregungsenergie der Atome, falls diese, nach dem Zerfall des Moleküls, sich in angeregtem Zustand befinden. Die

---

[1]) E. Condon, Phys. Rev. **28**, 1182, 1926.

[2]) J. Franck, Trans. Farad. Soc. **21**, 1925 und ZS. f. phys. Chem. **120**, 144, 1926.

[3]) R. T. Birge und H. Sponer, Phys. Rev. **28**, 259, 1926.

Serien $n = 0$ lassen sich in vielen Dämpfen nahezu bis zu der Konvergenzstelle verfolgen, und somit ist die langwellige Grenze der kontinuierlichen Absorption mit großer Genauigkeit zu bestimmen. Um die Konvergenzstelle der Serien $n' = \text{const}$ zu bestimmen, muß man meistens sehr weit extrapolieren; Birge und Sponer zeigten aber an sehr vielen Beispielen, daß diese letzten Serien ziemlich gut einer quadratischen Formel folgen; somit muß auch diese zweite Methode — Extrapolation der Serien $n' = \text{const}$ — einigermaßen genaue Resultate liefern.

In Fällen, wo die Anregungsenergie der Atome bekannt ist, läßt sich somit die Dissoziationswärme leicht berechnen [so für J_2 nach Dymond[1]), für Cl_2 und Br_2 nach Kuhn[2])].

Die Berechnung der Dissoziationswärme des Sauerstoffs haben Birge und Sponer nach beiden Methoden durchgeführt; nach der ersten

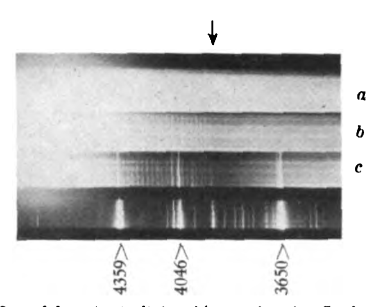


Fig. 8. Serie $n = 0$ und kontinuierliche Absorption im Spektrum des Tellurs. *a*) $5 \cdot 10^{-2}$ mm Druck, *b*) $5 \cdot 10^{-1}$ mm Druck, *c*) 5 mm Druck, *d*) Vergleichspektrum (Hg-Bogen). Der Pfeil bezeichnet die letzte Bande der Serie $n = 0$.

ergibt sich diese zu 162 000 cal, nach der zweiten zu 151 000 cal Den Unterschied beider Werte erklären die Autoren durch den Fehler bei der Extrapolation nach der zweiten Methode.

Beide Methoden sind für S_2, Se_2 und Te_2 verwendbar. Die Serien $n = 0$ lassen sich zwar nicht bis zur Konvergenzstelle, sondern bis zu der Stelle, wo ein plötzlicher Bruch vorkommt und die kontinuierliche Absorption anfängt, verfolgen. Dieser Bruch ist in Te_2 und besonders in Se_2 sehr scharf ausgeprägt. Man sieht auf den Aufnahmen deutlich die Stelle, wo die kontinuierliche Absorption einsetzt (Fig. 8); auch bei niedrigen Drucken, wenn die kontinuierliche Absorption noch nicht zu beobachten ist, läßt sich die Serie $n = 0$ nur bis zu dieser Stelle verfolgen (auf der Reproduktion ist das nicht mehr deutlich zu erkennen);

[1]) E. G. Dymond, ZS. f. Phys. **34**, 553, 1925.
[2]) W. Kuhn, ebenda **39**, 77, 1926.

somit sind die letzten beobachteten Banden, 26 092 cm^{-1} in Te_2 und 30 875 cm^{-1} in Se_2, auch wirklich die letzten der Serien. In S_2 ist dies nicht so eindeutig, da die letzten Banden der Serie $n = 0$ sehr schwach sind und die Grenze der kontinuierlichen Absorption nicht scharf genug bestimmt werden kann. Da die Bande 39 240 cm^{-1} sicher eine der letzten ist, so kann man diese Grenze mit ziemlicher Sicherheit auf 40 000 ± 1000 cm^{-1} abschätzen.

Nach Birge und Sponer[1]) entspricht die Stelle, an welcher der Bruch der Serie $n = 0$ vorkommt und die kontinuierliche Absorption anfängt, der Dissoziation, bei welcher mindestens ein Atom im erregten Zustand entsteht. Die kleinsten Anregungsenergien und die Grundterme des Schwefelatoms sind von Hopfield bestimmt, eine Tabelle ist im Handbuch der Physik XXIII, 716 angegeben. Diese Tabelle zeigt, daß, ebenso wie im O, nur Übergänge in die metastabilen P-Zustände in Frage kommen. Diese Übergänge entsprechen der Anregungsenergie von 0,02 bzw. 0,07 Volt; die Anregungsenergie der Atome nach der Dissoziation ist also höchstens gleich 0,14 Volt = 1130 cm^{-1} (falls beide Atome auf der höchsten der beiden möglichen Anregungsstufen sich befinden). Die Dissoziationswärme D liegt somit zwischen

$$40\,000 - 1000 - 1130 \sim 38\,000\ \mathrm{cm}^{-1}$$

und

$$40\,000 + 1000 = 41\,000\ \mathrm{cm}^{-1}.$$

Es ist also $D = 39\,500 \pm 1500\ \mathrm{cm}^{-1} = 112\,000 \pm 5000$ cal.

Nach chemischer Methode ist die Dissoziationswärme des S_2 von Wartenberg (ZS. f. anorg. Chemie **56**, 332, 1908) sehr roh zu 90 000 cal bestimmt.

Nach der zweiten Methode, d. h. durch Extrapolation der Serie $n' =$ const, findet man durch analoge Rechnungen, wie sie von Birge und Sponer für Sauerstoff aufgestellt wurden:

$$n_0 = \frac{724,5}{5,82} = 124,5; \quad D = \frac{724,5 \cdot 124,5}{2} = 45\,093\ \mathrm{cm}^{-1} = 128\,000\ \mathrm{cal},$$

wo n_0 die Kernschwingungsquantenzahl, für welche die Konvergenzstelle praktisch erreicht wird, ist. Diese Konvergenzstelle entspricht der Dissoziation, bei welcher beide Atome im Normalzustand auseinanderfliegen. Der zu große Wert für D weist auf die Ungenauigkeit der Extrapolation hin.

Aus den Grenzen der kontinuierlichen Absorption findet man für Selen und Tellur die zur Dissoziation erforderliche Energie zu 30 875 cm^{-1} = 88 000 cal bzw. 26 092 cm^{-1} = 74 500 cal. Davon muß man, um

[1]) R. T. Birge und H. Sponer, Phys. Rev. **28**, 259, 1926.

die Dissoziationswärme zu erhalten, die Anregungsenergie der Atome abziehen. Experimentell ist über diese letzte für Se und Te nichts bekannt. Die Aufspaltungen des Grundtripletts kann man aber, allerdings sehr roh, abschätzen, wie das Franck für das Grunddublett der Halogene gemacht hat (Franck und Jordan, Anregung von Quantensprüngen durch Stöße, S. 156, Berlin 1926). Man benutzt dabei die Tatsache, daß in den Gruppen des periodischen Systems diese Aufspaltungen nahezu proportional den Quadraten der Ordnungszahlen sind. Aus den bekannten Aufspaltungen für O findet man somit für:

S . . . . . 0,04 Volt und 0,12 Volt
Se . . . . 0,18 Volt und 0,54 Volt bzw. 1450 cm^{-1} und 4 375 cm^{-1}
Te . . . . 0,42 Volt und 1,26 Volt bzw. 3400 cm^{-1} und 10 200 cm^{-1}

Daß diese Abschätzung sehr roh ist, sieht man aus der Tatsache, daß die experimentell bestimmten Werte für S: 0,02 und 0,7 Volt sind.

Die Dissoziationswärme des Se_2 liegt somit zwischen

$$30\,875 - 1450 \sim 29\,500 \text{ cm}^{-1}$$

und

$$30\,875 - 2 \,.\, 4375 \sim 22\,000 \text{ cm}^{-1}$$

oder zwischen 84 000 und 62 000 cal.

Entsprechend findet man, daß die Dissoziationswärme des Te_2 zwischen 65 000 und 44 000 cal liegt.

Nach der zweiten Methode erhält man für:

Se . . . . . . D = 85 500 cal
Te . . . . . . D = 84 500 cal

Die Übereinstimmung ist für Se_2 einigermaßen befriedigend, für Te_2 aber sehr schlecht, was durchaus zu erwarten ist, da einerseits die Abschätzung der Aufspaltung des Grundtripletts unsicherer, andererseits die Extrapolation weiter ist.

Aus chemischen Daten vermutet Wartenberg (in der oben zitierten Arbeit), daß die Dissoziationswärmen für S_2, Se_2 und Te_2 nahezu dieselben sind, also ungefähr bei 90 000 cal liegen. Dies scheint für die Richtigkeit der zweiten Methode zu sprechen, man muß aber bedenken, daß die Dissoziationswärmen die nach der ersten Methode bestimmte obere Grenze sicher nicht übersteigen können. Am wahrscheinlichsten scheint deshalb die Vermutung, daß die Dissoziationswärmen dicht an dieser oberen Grenze liegen, und daß bei der Dissoziation vom erregten Zustand aus ein normales und ein sich im weniger angeregten $^3P_1$-Zustand befindliches Atom entstehen.

Die Dissoziationswärme wäre dann (falls die Termaufspaltung richtig abgeschätzt wurde) für: Se . . . D = 84 000 cal
Te . . . D = 65 000 cal

Ergebnisse.

Es sind die Resonanz-, Absorptions- und Fluoreszenzspektra der Elemente S, Se und Te im Sichtbaren und Ultraviolett untersucht worden.

Die Resonanzspektra dieser Elemente sind, was den Intensitätsverlauf und die Feinstruktur der Linien betrifft, den bekannten Resonanzspektra des Jods sehr ähnlich, indem die Intensitäten unregelmäßig auf die einzelnen Linien verteilt sind und diese letzten aus Systemen von Dubletts zusammengesetzt zu sein scheinen.

Die Fluoreszenz der Dämpfe fängt bei Drucken von der Größenordnung 10^{-3} mm an merklich zu werden, sie wird bis zu Drucken von der Größenordnung 1 mm stärker und geht bei weiterer Druckerhöhung in Oberflächenfluoreszenz über. Das Verschwinden der Fluoreszenz bei Druckerhöhung scheint im wesentlichen durch Reabsorption bewirkt zu werden.

Die Zumischung von Fremdgasen, welche bei Tellur untersucht wurde, bewirkt lediglich eine Abschwächung des Leuchtens, nicht aber die Überführung in das gesamte Bandenspektrum.

Es ist eine Methode angegeben, nach welcher man die einzelnen Linien der Resonanzspektra Übergängen in verschiedene untere Kernschwingungsniveaus richtig zuordnen kann. Die Anwendung auf alle untersuchten Dämpfe sowie auf die Resonanzspektra von Jod und Natrium zeigt, daß, je höher das Niveau liegt, aus welchem das Molekül durch Absorption der erregenden Linie versetzt wurde, desto zahlreicher die antistokesschen Linien sind, und desto mehr der Schwerpunkt der Resonanzserie auf diese Linien verlegt wird; es ist gezeigt worden, daß dies mit der Theorie in Einklang steht.

Für die Resonanzspektra der untersuchten Dämpfe sind rationelle Formeln abgeleitet, welche zeigen, daß die Kernschwingungsfrequenzen im Normalzustand nahezu umgekehrt proportional den Ordnungszahlen sind. Es ist gezeigt worden, daß dies für alle bekannten Kernschwingungsfrequenzen in den Gruppen V, VI und VII des periodischen Systems gilt. Daraus folgt, daß die Bindungskräfte nahezu umgekehrt proportional den Ordnungszahlen oder Atomgewichten sein müssen.

Mit Hilfe der Resonanzspektra sind die Absorptions- und Fluoreszenzspektra in Kantenschemata eingeordnet und Formeln abgeleitet worden, welche diese Spektra gut wiedergeben. Die weitgehende Ähnlichkeit im Aufbau der Spektra ist darauf zurückzuführen, daß die Kernschwingungsfrequenzen des S_2, Se_2 und Te_2 auch im erregten Zustand in erster Annäherung den Ordnungszahlen umgekehrt proportional sind.

Es ist gezeigt worden, daß die häufigsten Übergänge von den höheren bzw. tieferen Niveaus des einen Zustandes zu den tieferen bzw. höheren Niveaus des anderen führen. Dasselbe gilt auch für viele andere Moleküle, z. B. für Cl_2, Br_2 und J_2.

Nach der in der letzten Zeit entwickelten optischen Methode ist die Dissoziationswärme des zweiatomigen Schwefels zu 112 000 ± 5000 cal bestimmt worden. Für Se_2 und Te_2 ist diese sehr roh zu 84 000 cal bzw. 65 000 cal abgeschätzt.

Für die Anregung zu dieser Arbeit und für das dauernde, fördernde Interesse bei ihrer Durchführung möchte ich Herrn Prof. P. Pringsheim meinen herzlichsten Dank aussprechen.

Einen Teil der in dieser Arbeit verwandten Apparate verdankt Prof. P. Pringsheim der Notgemeinschaft der Deutschen Wissenschaft.

Anmerkung bei der Korrektur. Im Phil. Mag. **14**, 390, 1927 ist eine Arbeit von Mc Lennan, Wallerstein und Grayson erschienen, welche behaupten, daß beim Beleuchten der gesättigten Dämpfe von S, Se und Te mit dem Hg-Bogen bei nicht sehr hohen Temperaturen ganz andere Spektren entstehen, als die von Diestelmeier und Steubing beobachteten. Die Temperaturangaben über den Anfang des Leuchtens stimmen mit den meinen gut überein; auch die Ausmessungen im Falle des Schwefels und der langwelligen Banden des Selens zeigen eine verhältnismäßig gute Übereinstimmung mit meinen Messungen. Eine wesentliche Änderung der Spektren bei reiner Druckerhöhung habe ich in keinem Falle beobachtet. Der Unterschied im Aussehen der Spektren gegenüber den von Diestelmeier und mir untersuchten, scheint nur darauf zurückgeführt zu sein, daß wegen der Reabsorption bei höheren Drucken die Autoren nur den langwelligen Teil der Spektren beobachten konnten. Diese Vermutung wird dadurch bekräftigt, daß im Falle des Tellurs, wo es sich ganz eindeutig um das Resonanzspektrum, erregt mit der Linie $\lambda = 4359$ Å handelt, nur die Glieder höherer Ordnung auf der Aufnahme intensiv auftreten, dagegen die sehr viel stärkeren ersten Glieder nur schwach angedeutet sind.

Die ultravioletten Banden des Selens sind dagegen neu und könnten vielleicht einem Bandensystem mit höherer Elektronenanregung angehören. Auch Diestelmeier hat im Absorptionsspektrum des Selens ultraviolette Banden beobachtet, jedoch wurden sie von ihm nicht näher untersucht.

Berlin, Physik. Institut der Universität, März 1927.

Die Berechnung der Unveränderlichen zur Bestimmung von Dampfspannungs- und Schmelzkurven.

Von V. Fischer in Frankfurt a. M.

Mit 5 Abbildungen. (Eingegangen am 5. April 1927.)

Ableitung der Ausdrücke zur Berechnung der Unveränderlichen der Dampfspannungsgleichungen. Anwendung auf Wasserdampf und Stickstoff-Sauerstoffgemische. Berechnung der thermodynamischen Potentiale. Ableitung der Ausdrücke zur Berechnung der Unveränderlichen der Spannungsgleichung einer Schmelze. Anwendung auf Blei-Antimon und Zink-Quecksilberlegierungen. Verfahren zur Aufzeichnung der Schmelzkurven. Berechnung der Mischungswärmen.

Die Berechnung der Unveränderlichen der Spannungsgleichung eines Flüssigkeits-Dampfgemisches.

1. Wir setzen voraus, daß der Dampf, der sich über der Flüssigkeit bildet, die Gesetze vollkommener Gase befolgt, und daß der spezifische Rauminhalt der Flüssigkeit als unveränderlich angesehen werden kann. Wenn wir die spezifischen Wärmen des Dampfes und der Flüssigkeit bei gleichbleibendem Druck im Sättigungs- bzw. Siedezustand mit c_{ps} und $c_{p\sigma}$ bezeichnen, sowie die Verdampfungswärme mit r, so gilt:

$$c_{ps} - c_{p\sigma} = \frac{d r}{d T}. \tag{1}$$

Erfahrungsgemäß kann man für bestimmte Bereiche des Sättigungsgebietes angenähert

$$c_{ps} - c_{p\sigma} = \mathrm{const} \tag{2}$$

setzen. Nachdem im allgemeinen

$$\frac{d c_{ps}}{d T} \gtrless \frac{d c_{p\sigma}}{d T}$$

ist, so ist die Gleichung (2) gleichbedeutend mit der Aussage, daß die spezifischen Wärmen als unveränderlich angesehen werden.

Verstehen wir unter T_{s_0} eine bestimmte Siedetemperatur als Ausgangstemperatur, während T_s eine beliebige Siedetemperatur darstellt, wobei beide Temperaturen im Geltungsbereich der Gleichung (1) liegen, so folgt aus dieser durch Integration zw[illegible]en den Grenzen T_s und T_{s_0}

$$r = (c_{ps} - [illegible] - (c_{ps} - c_{p\sigma})\, T_{s_0}. \tag{3}$$

Setzen [illegible]

$$[illegible] = a \tag{4}$$

$$[illegible] \tag{5}$$

so können wir Gleichung (3) auch schreiben:

$$r = a T_s + b. \tag{6}$$

2. Die Clapeyron-Clausiussche Gleichung

$$A(s - \sigma)\frac{d p_s}{d T} = \frac{r}{T_s} \tag{7}$$

geht unter der Voraussetzung, daß der Dampf die Gesetze vollkommener Gase befolgt und bei Vernachlässigung des spezifischen Rauminhaltes σ der Flüssigkeit gegenüber dem spezifischen Rauminhalt s des Dampfes über in

$$d \ln p_s = \frac{r}{A R}\,\frac{d T_s}{T_s^2}. \tag{8}$$

Integrieren wir Gleichung (8) unter Berücksichtigung von (6) zwischen den Grenzen T_s und T_{s_0}, so folgt

$$\ln p_s - \ln p_{s_0} = \int\limits_{T_{s_0}}^{T_s} \frac{a T_s + b}{A R}\,\frac{d T_s}{T_s^2} = \frac{a}{A R}(\ln T_s - \ln T_{s_0}) - \frac{b}{A R}\left(\frac{1}{T_s} - \frac{1}{T_{s_0}}\right). \tag{9}$$

Schreiben wir Gleichung (9) in der Form

$$\lg p_s = \frac{A}{T_s} - B \lg T_s + C, \tag{10}$$

so wird sie identisch mit der Kirchhoffschen Gleichung. Es ergibt sich dann zur Berechnung der Unveränderlichen

$$A = -\frac{r_0 - (c_{ps} - c_{p\sigma})\,T_{s_0}}{2{,}3\,A R}, \tag{11}$$

$$B = -\frac{c_{ps} - c_{p\sigma}}{A R}, \tag{12}$$

$$C = \lg p_{s_0} + \frac{r_0 - (c_{ps} - c_{p\sigma})\,T_{s_0}}{2{,}3\,A R T_{s_0}} - \frac{(c_{ps} - c_{p\sigma})\lg T_{s_0}}{A R}. \tag{13}$$

Sind uns die spezifischen Wärmen c_{ps} und $c_{p\sigma}$ für die Flüssigkeit und für den Dampf gegeben, so können wir aus (12) die Unveränderliche B berechnen. Kennen wir einen Wert der Verdampfungswärme r für eine Siedetemperatur T_s, so ergibt sich damit die Unveränderliche A aus (11). Die Unveränderliche C folgt mit den Werten von A und B aus (13).

Es sei noch bemerkt, daß wir Gleichung (11) zur Berechnung der Verdampfungswärme benutzen können, wenn wir A aus Versuchswerten für die Dampfspannungskurve mittels Gleichung (10) bestimmt haben.

Wir erhalten die Gleichungen (10) bis (13) auch, wenn wir von der Beziehung

$$i_s - i_o = (S_s - S_o)\, T_s \tag{14}$$

ausgehen, wobei i den Wärmeinhalt und S die Entropie bedeuten. Die Differentialausdrücke für diese Zustandsgrößen müssen wir wieder zwischen den Grenzen T_s und T_{s_0} integrieren.

Wasserdampf.

3. Wir wenden die Gleichungen zunächst auf Wasserdampf an, wobei wir die folgenden Werte für c_{ps} und r_0 nach Knoblauch und für c_{po} nach Dieterici beim Sättigungsdruck von 1 Atm. benutzen:

$$\begin{aligned} c_{ps} - c_{po} &= 0{,}486 - 1{,}008\,66 = -0{,}522\,66, \\ r_0 &= 539{,}7, \\ T_{s_0} &= 373. \end{aligned}$$

Dann wird nach (11), (12) und (13)

$$\begin{aligned} A &= -2895{,}74, \\ B &= 4{,}74, \\ C &= \lg 1 - \frac{A}{T_{s_0}} + B \lg T_{s_0} = 19{,}964. \end{aligned}$$

Mit diesen Werten lautet Gleichung (10) für Wasserdampf

$$\lg p_s = -\frac{2895{,}74}{T_s} - 4{,}74 \lg T_s + 19{,}964. \tag{15}$$

Die Gleichung gilt für den Bereich von 0 bis 130° C.

Die Werte der Unveränderlichen sind in guter Übereinstimmung mit denen, die mittels zweier zusammengehöriger Werte von p_s und T_s aus Gleichung (10) gewonnen wurden [1]).

Für die Verdampfungswärme erhalten wir nach Gleichung (3)

$$r = -0{,}522\,66\, T_s + 734{,}65. \tag{16}$$

---

[1]) Siehe V. Fischer, Die Spannungsgleichung eines leicht kondensierbaren Dampfes in einem Gasgemisch mit Anwendungen auf Wasserdampf. ZS. f. techn. Phys. 6, 194, 1925.



Stickstoff-Sauerstoffgemische.

4. Wesentlich ist die Berechnung der Unveränderlichen A, B, C auch zur Bestimmung von Stickstoff-Sauerstoffgemischen. Beim Sättigungsdruck von einer Atmosphäre gilt für Stickstoff [1])

$$c_{ps} - c_{p\sigma} = 0{,}26 - 0{,}46 = -0{,}2,$$
$$r_0 = 47{,}65,$$
$$T_{s_0} = 77{,}4^0 \text{ abs.}$$

und für Sauerstoff [1])

$$c_{ps} - c_{p\sigma} = 0{,}2285 - 0{,}36 = -0{,}1315,$$
$$r_0 = 50{,}92,$$
$$T_{s_0} = 90{,}1^0 \text{ abs.}$$

Für $c_{p\sigma}$ haben wir statt der bisher verwendeten Werte von Alt etwas größere Werte gewählt, die den neuen Ergebnissen von Kamerlingh Onnes besser entsprechen.

Es wird nun nach (11), (12) und (13) für Stickstoff

$$A_n = -388{,}087,$$
$$B_n = 2{,}828,$$
$$C_n = 10{,}355$$

und für Sauerstoff

$$A_0 = -439{,}737,$$
$$B_0 = 2{,}119,$$
$$C_0 = 9{,}0225.$$

Zur Berechnung der Gleichgewichtskonzentrationen eines Flüssigkeits-Dampfgemisches von Stickstoff und Sauerstoff erhalten wir nun [2])

$$\lg p_s = -\frac{439{,}737}{T_s} - 2{,}119 \lg T_s + 9{,}0225 + \lg z_{0\sigma} - \lg z_{\omega s}, \qquad (17)$$

$$\lg p_s = -\frac{388{,}087}{T_s} - 2{,}828 \lg T_s + 10{,}355 + \lg (1 - z_{0\sigma}) - \lg (1 - z_{\omega s}). \qquad (18)$$

---

[1]) Siehe Landolt-Börnstein, Physikalisch-Chemische Tabellen, 5. Aufl., herausgegeben von W. A. Roth und K. Scheel, Berlin 1923.

[2]) Siehe V. Fischer, Die Spannungsgleichungen von mehrstoffigen Flüssigkeits-Dampfgemischen und ihre Anwendung auf Luft. ZS. f. techn. Phys. 5, 458, 1924.

Dabei bedeuten $z_{0\sigma}$ und $z_{\omega s}$ die Volumkonzentrationen des Sauerstoffs in der Flüssigkeit bzw. im Dampf. Zu deren Bestimmung folgt aus den Gleichungen (17) und (18):

$$z_{0\sigma} = \frac{10^{x_n} T_s^{-2,828} - p}{10^{x_n} T_s^{-2,828} - 10^{x_0} T_s^{-2,119}}, \tag{19}$$

$$z_{\omega s} = 10^{x_0} T_s^{-2,119} \cdot z_{0\sigma}, \tag{20}$$

$$x_0 = -\frac{439,737}{T_s} + 9,0225, \tag{21}$$

$$x_n = -\frac{388,087}{T_s} + 10,355. \tag{22}$$

In Tabelle 1 sind einige Werte der aus den Gleichungen (19) und (20) für den Sättigungsdruck von 1 Atm. berechneten Volumkonzentrationen $z_{0\sigma}$ und $z_{\omega s}$ und zum Vergleich die entsprechenden Versuchswerte von Baly [1]) eingetragen.

Tabelle 1.

T_s^0 abs.	$z_{0\sigma}$		$z_{\omega s}$	
	nach Gl. (19) u. (20)	nach Baly	nach Gl. (19) u. (20)	nach Baly
79	0,21	0,216	0,06	0,068
82	0,51	0,5217	0,205	0,2360
86	0,79	0,7780	0,51	0,5219

Die gute Übereinstimmung zwischen berechneten und Versuchswerten zeigt, daß die Mischungswärme bei einem Stickstoff-Sauerstoffgemisch vernachlässigbar klein ist.

Die hier verwendete Methode der unmittelbaren Berechnung der Unveränderlichen aus den Gleichungen (11) bis (13) ist exakter als die früher verwendete Methode [2]) der mittelbaren Berechnung der Unveränderlichen aus der Kirchhoffschen Gleichung (10) mittels zweier Werte des Sättigungsdruckes und der zugehörigen Siedetemperaturen oder der zuerst verwendeten Methode [3]) unter Benutzung eines Versuchswertes für die Konzentrationen.

[1]) Siehe E. C. C. Baly, On the destillation of liquid air and the composition of the gaseous and liquid phases. Phil. Mag. **49**, 517, 1900.

[2]) Siehe V. Fischer, Beiträge zur Thermodynamik veränderlicher Massen nebst Anwendungen. ZS. f. techn. Phys. **7**, 527, 1926.

[3]) Siehe V. Fischer, a. a. O. ZS. f. techn. Phys. **5**, 458, 1924.

Für die Verdampfungswärme des Stickstoffs folgt aus Gleichung (3)

$$r = -0{,}2\,T_s + 63{,}13 \tag{23}$$

und für die Verdampfungswärme des Sauerstoffs

$$r = -0{,}1315\,T_s + 62{,}77. \tag{24}$$

5. Die Gleichungen (17) und (18) sind abgeleitet aus der Beziehung

$$\mu_{f_1} = \mu_{g_1}, \tag{25}$$

$$\mu_{f_2} = \mu_{g_2}. \tag{26}$$

Dabei bedeuten μ_{f_1} und μ_{g_1} die thermodynamischen Potentiale pro Masseneinheit des Stoffes 1 in der Mischung im Zustand f bzw. g. μ_{f_2} und μ_{g_2} beziehen sich in gleicher Weise auf die Masseneinheit des Stoffes 2.

Sollen die Gleichungen (25) und (26) bestehen können, so muß die weitere Beziehung gelten:

$$\left(\frac{\partial \zeta_f}{\partial x_{f_1}}\right)_{p,\,T} = \left(\frac{\partial \zeta_g}{\partial x_{g_1}}\right)_{p,\,T} = \frac{\zeta_f - \zeta_g}{x_{f_1} - x_{g_1}}. \tag{27}$$

Dabei bedeuten ζ_f und ζ_g die thermodynamischen Potentiale pro Einheit der Mischung im Zustand f bzw. g, ferner x_{f_1} und x_{g_1} die Gewichtskonzentrationen des Stoffes 1 im Zustand f bzw. g.

Wenn keine Versuchsergebnisse vorliegen, müssen wir erst feststellen, ob Gleichung (27) für die zu berechnende Mischung gilt. Ist dies nicht der Fall, so gelten auch die Gleichungen (25) und (26) nicht.

Zeichnen wir uns die Isothermen in einem ζx-Diagramm für eine bestimmte Isobare ein, so müssen nach (27) für das Gleichgewicht der Mischung die Isotherme für den Zustand f und die Isotherme für den Zustand g eine gemeinsame Tangente haben. Ist eine solche Tangente nicht möglich, so besteht die Beziehung (27) nicht.

Um die Isothermen aufzeichnen zu können, müssen wir die Ausdrücke für ζ_f und ζ_g kennen. Es bezeichne jetzt der Index f den flüssigen und der Index g den gasförmigen Zustand, dann ist

und $$\zeta_g = x_{g_1}\mu_{g_1} + x_{g_2}\mu_{g_2} \tag{28}$$

$$\mu_{g_1} = T(1 - \ln T)\,c_{p g_1} + A R_1 T \ln p + A R_1 T \ln z_{g_1} - k'_{g_1} T + k_{g_1}, \tag{29}$$

$$\mu_{g_2} = T(1 - \ln T)\,c_{p g_2} + A R_2 T \ln p + A R_2 T \ln z_{g_2} - k_{g_2} T + k_{g_2}\,[1]. \tag{30}$$

---

[1]) Vgl. V. Fischer, a. a. O. ZS. f. techn. Phys. **5**, 459, 1924, Gleichung (20) und (21).

Führen wir (29) und (30) in (28) ein, so erhalten wir

$$\zeta_g = T[(1 - \ln T)(x_{g_1} c_{p g_1} + x_{g_2} c_{p g_2}) + A(x_{g_1} R_1 + x_{g_2} R_2) \ln p$$
$$+ A(x_{g_1} R_1 \ln z_{g_1} + x_{g_2} R_2 \ln z_{g_2}) - (x_{g_1} k'_{g_1} + x_{g_2} k'_{g_2})]$$
$$+ x_{g_1} k_{g_1} + x_{g_2} k_{g_2}. \tag{31}$$

In gleicher Weise erhalten wir

$$\zeta_f = T[(1 - \ln T)(x_{f_1} c_{p f_1} + x_{f_2} c_{p f_2}) + A(x_{f_1} R_1 \ln z_{f_1} + x_{f_2} R_2 \ln z_{f_2})$$
$$- (x_{f_1} k'_{f_1} + x_{f_2} k'_{f_2})] + x_{f_1} k_{f_1} + x_{f_2} k_{f_2}. \tag{32}$$

Um die Integrationskonstanten k_f, k_g und k'_f, k'_g in ihrer Abhängigkeit voneinander zu bestimmen, müssen wir auf die Ausdrücke für den Wärmeinhalt i und die Entropie S zurückgehen. Es beziehe sich wieder der Index s auf den Sättigungszustand und der Index σ auf den Siedezustand. Es ist

$$d i_g = c_{p g} d T \tag{33}$$

und

$$c_{p g} = c_{p s} = \text{const},$$

daher

$$i_g = c_{p g} T + k_g. \tag{34}$$

Integrieren wir zwischen den Grenzen T_s und T_{s_0}, so gilt

$$i_s - i_{s_0} = c_{p s} T_s - c_{p s} T_{s_0}. \tag{35}$$

Für

$$T = T_s$$

wird

$$i_g = i_s.$$

Der Vergleich von (34) und (35) ergibt

$$k_g = i_{s_0} - c_{p s} T_{s_0}. \tag{36}$$

Ebenso wird

$$k_f = i_{\sigma_0} - c_{p \sigma} T_{s_0}. \tag{37}$$

Mithin ist

$$k_g - k_f = r_0 - (c_{p s} - c_{p \sigma}) T_{s_0}. \tag{38}$$

Dieser Unterschied muß, und zwar in Übereinstimmung mit Gleichung (11), zwischen den beiden Integrationskonstanten bestehen. Hingegen können wir für eine der beiden Konstanten einen willkürlichen Wert festlegen. Setzen wir

$$k_f = 0, \tag{39}$$

so wird nach (38)

$$k_g = r_0 - (c_{p s} - c_{p \sigma}) T_{s_0}. \tag{40}$$

Es ist ferner

$$d S_g = c_{p g} \frac{d T}{T} - A R \frac{d p}{p} \tag{41}$$

und

$$S_g = c_{p g} \ln T - A R \ln p + k'_g. \tag{42}$$

Integrieren wir zwischen den Grenzen T_s und T_{s_0}, so gilt

$$S_s - S_{s_0} = c_{ps} \ln T_s - c_{ps} \ln T_{s_0} - AR \ln p_s + AR \ln p_{s_0}. \quad (43)$$

Der Vergleich von (42) und (43) ergibt

$$k'_g = S_{s_0} - c_{ps} \ln T_{s_0} + AR \ln p_{s_0}. \quad (44)$$

Ebenso wird

$$k'_f = S_{\sigma_0} - c_{p\sigma} \ln T_{s_0}. \quad (45)$$

Mithin ist

$$k'_g - k'_f = \frac{r_0}{T_{s_0}} - (c_{ps} - c_{p\sigma}) \ln T_{s_0} + AR \ln p_{s_0}. \quad (46)$$

Dieser Unterschied muß wieder, in Übereinstimmung mit den Gleichungen (11) und (13), zwischen den beiden Integrationskonstanten bestehen. Wählen wir die Siedetemperatur T_{s_0} so, daß für sie der Sättigungsdruck

$$p_{s_0} = 1$$

wird, und setzen wir

$$k'_f = 0,$$

so geht Gleichung (46) über in

$$k'_g = \frac{r_0}{T_{s_0}} - (c_{ps} - c_{p\sigma}) \ln T_{s_0}. \quad (47)$$

6. Wir wollen die Gleichungen (40) und (47) jetzt auf das Stickstoff-Sauerstoffgemisch anwenden. Es wird hierfür mit den zuvor benutzten Werten für Stickstoff

$$k_{gn} = 63{,}13,$$
$$k'_{gn} = 1{,}484$$

und für Sauerstoff

$$k_{g0} = 62{,}77,$$
$$k'_{g0} = 1{,}156.$$

Wir führen diese Werte in die Gleichungen (31) und (32) ein und berechnen die Isothermen für 79° abs. und 86° abs. Zum Beispiel wird bei ersterem Wert für

$$x_f = x_g = 0{,}75,$$
$$\zeta_f = -105{,}287,$$
$$\zeta_g = -100{,}65.$$

In Fig. 1 sind die beiden Isothermenpaare eingetragen. Wir sehen, daß sich an jedes Isothermenpaar eine gemeinsame Tangente ziehen läßt. Die Gleichungen (25) bis (27) haben sonach für Stickstoff-Sauerstoffgemische Gültigkeit. Der Wert einer solchen Feststellung liegt darin, daß wir auch in dem Falle, wo keine Versuchsergebnisse vorliegen, diese Voraussage auf Grund der Fig. 1 machen können.

Die Konzentrationen, die den Berührungspunkten der Tangenten in Fig. 1 entsprechen, stimmen mit den Werten der Tabelle 1 überein, die aus den Gleichungen (19) und (20) berechnet wurden; doch ist die Genauigkeit dieser zeichnerischen Ermittlung nicht so groß, wie jene der Rechnung.

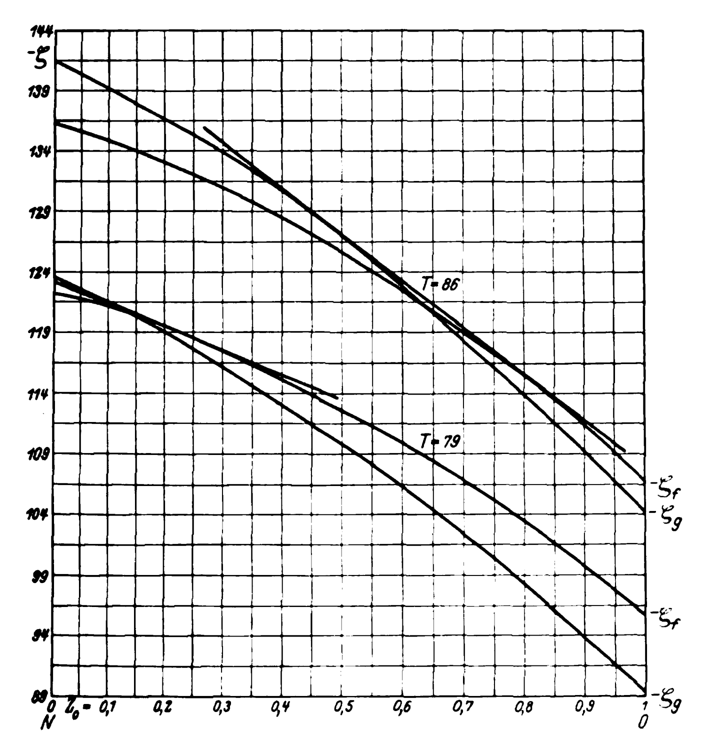


Fig. 1. Isothermen von Stickstoff—Sauerstoff.

Berücksichtigung der Temperaturabhängigkeit der spezifischen Wärmen.

7. Eine Verallgemeinerung der Gleichung (10) ergibt sich, wenn wir die Abhängigkeit der spezifischen Wärmen von der Temperatur berücksichtigen. Diese Abhängigkeit läßt sich durch eine Potenzreihe nach der Temperatur ausdrücken. Da die Entwicklung bis zur zweiten Potenz zumeist genügt, schreiben wir für Gleichung (1)

$$c_{ps} - c_{p0} = a + b T_s + c T_s^2 = \frac{dr}{dT} \,. \tag{48}$$

Daraus folgt durch Integration für die Verdampfungswärme

$$a T_s + \frac{b}{2} T_s^2 + \frac{c}{3} T_s^3 + d = r, \tag{49}$$

wobei

$$d = r_0 - a T_{s_0} - \frac{b}{2} T_{s_0}^2 - \frac{c}{3} T_{s_0}^3 \tag{50}$$

ist. Unter Beachtung von (49) erhalten wir nun aus Gleichung (8)

$$\ln p_s - \ln p_{s_0} = \frac{1}{AR} \int\limits_{T_{s_0}}^{T_s} \left(\frac{d}{T_s^2} + \frac{a}{T_s} + \frac{b}{2} + \frac{c}{3} T_s \right) d T_s. \tag{51}$$

Die Ausführung der Integration ergibt die Gleichung

$$\lg p_s = \frac{A}{T_s} + B \lg T_s + C + D T_s + E T_s^2. \tag{52}$$

Dabei bedeuten

$$A = -\frac{d}{2{,}3\, A R}, \tag{53}$$

$$B = \frac{a}{A R}, \tag{54}$$

$$D = \frac{b}{2 \cdot 2{,}3\, A R}, \tag{55}$$

$$E = \frac{c}{6 \cdot 2{,}3 \cdot A R}. \tag{56}$$

Wenn diese vier Unveränderlichen berechnet sind, folgt C aus Gleichung (52).

Es sei bemerkt, daß wir Gleichung (52) auch aus Gleichung (14) erhalten.

8. Wir wenden Gleichung (52) auf Wasserdampf an. Für c_{p_0} benutzen wir die Gleichung von Dieterici. Diese lautet nach Umrechnung von Celsiusgraden in Kelvingrade

$$c_{p_0} = 1{,}1811 - 0{,}001\,236\, T_s + 0{,}000\,002\,073\, T_s^2. \tag{57}$$

Zur Bestimmung von c_{ps} benutzen wir die Werte von Knoblauch und Raisch[1]) und schreiben zunächst

$$c_{ps} = 0{,}486 + b_s (T_s - 372{,}2) + c_s (T_s - 372{,}2)^2. \tag{58}$$

[1]) Siehe O. Knoblauch und E. Raisch, Die spezifische Wärme des überhitzten Wasserdampfes für Drucke von 20 bis 30 Atm. und von Sättigungstemperaturen bis 350° C. ZS. d. Ver. d. Ing. **66**, 418, 1922.

Dann erfüllt die Formel die Bedingung, daß bei der Siedetemperatur von 99,1° C und dem zugehörigen Sättigungsdruck von 1 Atm. die spezifische Wärme c_{ps} den Knoblauchschen Wert 0,486 erhält. Zur Bestimmung von b_s und c_s führen wir in Gleichung (58) die Knoblauchschen Versuchswerte von c_{ps} für die den Sättigungsdrucken von 2 Atm. und 4 Atm. entsprechenden Siedetemperaturen von 119,6° C und 142,9° C ein. Damit erhalten wir zwei Gleichungen, aus denen sich b_s und c_s berechnen läßt. Es ergibt sich

$$c_{ps} = 1{,}857 - 0{,}00778\,T_s + 0{,}000011\,T_s^2. \qquad (59)$$

Mit (57) und (59) sind uns die Unveränderlichen a, b, c und d der Gleichungen (48) und (50) gegeben, und es folgt unter Benutzung von (53) bis (56) die Gleichung

$$\lg p_s = -\frac{2319{,}19}{T_s} + 6{,}1275 \lg T_s - 5{,}53 - 0{,}0129\,T_s + 0{,}00000586\,T_s^2. \qquad (60)$$

Für die Verdampfungswärme ergibt sich aus (49)

$$r = 588{,}38 + 0{,}6759\,T_s - 0{,}003272\,T_s^2 + 0{,}000002976\,T_s^3. \qquad (61)$$

In Tabelle 2 sind einige Werte für die Sättigungsdrucke p_s und die Verdampfungswärmen r eingetragen, die sich aus den Gleichungen (60) und (61) sowie (15) und (16) ergeben, und zum Vergleich die Knoblauchschen Werte hinzugefügt. Wir ersehen daraus, daß durch Berücksichtigung der Temperaturabhängigkeit der spezifischen Wärmen im Falle des Wasserdampfes keine nennenswerte erhöhte Genauigkeit erzielt wird.

Tabelle 2.

T_s	p_s			r		
	nach Gl. (15)	nach Gl. (60)	nach Knoblauch	nach Gl. (16)	nach Gl. (61)	nach Knoblauch
413	3,58	3,60	3,685	518,8	519,1	512,5
393	1,99	2,00	2,0247	529,2	529,3	526,6
373	1,03	1,03	1,0333	539,7	539,7	539,7
323	0,129	0,127	0,12577	565,8	565,6	569,2

Die Berechnung der Unveränderlichen der Spannungsgleichung eines festen Stoffes und seiner Schmelze.

9. Wir gehen aus von der Planckschen Gleichung

$$c_{ps} - c_{p\sigma} = \frac{dr}{dT} - \frac{r}{T_s} + A\,T_s \frac{dp_s}{dT}\left[\left(\frac{\partial v_s}{\partial T}\right)_p - \left(\frac{\partial v_\sigma}{\partial T}\right)_p\right]. \qquad (62)$$

Dabei bedeuten c_{ps} die spezifische Wärme der Flüssigkeit und $c_{p\sigma}$ diejenige des festen Stoffes, r ist die Schmelzwärme.



Vernachlässigen wir die Veränderlichkeit der spezifischen Rauminhalte v_s im flüssigen und v_σ im festen Zustand, so geht Gleichung (62) über in

$$c_{ps} - c_{p\sigma} = \frac{dr}{dT} - \frac{r}{T_s}. \tag{63}$$

Wir betrachten ein Gebiet, in dem die spezifischen Wärmen nahezu unveränderlich sind, dann folgt aus Gleichung (63) durch Integration zwischen den Grenzen T_s und T_{s_0}

$$(c_{ps} - c_{p\sigma}) \ln T_s - \frac{r}{T_s} = (c_{ps} - c_{p\sigma}) \ln T_{s_0} - \frac{r_0}{T_{s_0}}. \tag{64}$$

Wir setzen

$$c_{ps} - c_{p\sigma} = a, \tag{65}$$

$$(c_{ps} - c_{p\sigma}) \ln T_{s_0} - \frac{r_0}{T_{s_0}} = -b, \tag{66}$$

und erhalten aus Gleichung (64)

$$\frac{r}{T_s} = a \ln T_s + b. \tag{67}$$

Wir machen nun die weitere Annahme, daß

$$s - \sigma = \text{const} \tag{68}$$

ist. Da im allgemeinen

$$\frac{ds}{dT} \gtrless \frac{d\sigma}{dT}$$

wird, ist Gleichung (68) gleichbedeutend mit der Aussage, daß sowohl der spezifische Rauminhalt s der Flüssigkeit als auch derjenige σ des festen Stoffes als unveränderlich angesehen werden. Führen wir Gleichung (67) in (7) ein, so wird

$$A(s - \sigma)\, dp_s = (a \ln T_s + b)\, dT_s. \tag{69}$$

Durch Integration zwischen den Grenzen T_s und T_{s_0} ergibt sich daraus unter Beachtung von (68)

$$A(s-\sigma)(p_s - p_{s_0}) = a[T_s(\ln T_s - 1) - T_{s_0}(\ln T_{s_0} - 1)] + b(T_s - T_{s_0}). \tag{70}$$

Gleichung (70) können wir in der Form schreiben

$$\frac{(s-\sigma)\, p_s}{2{,}3\, R T_s} = \frac{A}{T_s} - B \lg T_s + C. \tag{71}$$

Dabei ergibt sich aus (70) zur Berechnung der Unveränderlichen unter Berücksichtigung von (65) und (66)

$$A = -\frac{r_0 - (c_{ps} - c_{p\sigma}) T_{s_0}}{2{,}3 A R} + \frac{(s - \sigma) p_{s_0}}{2{,}3 R}, \qquad (72)$$

$$B = -\frac{c_{ps} - c_{p\sigma}}{A R}, \qquad (73)$$

$$C = \frac{r_0 - (c_{ps} - c_{p\sigma}) T_{s_0}}{2{,}3\, A R T_{s_0}} - \frac{(c_{ps} - c_{p\sigma}) \lg T_{s_0}}{A R}. \qquad (74)$$

Für geringe Drucke können wir mit großer Annäherung

$$\frac{(s - \sigma) p_s}{2{,}3\, R T_s} = \frac{(s - \sigma) p_{s_0}}{2{,}3\, R T_s} = 0 \qquad (75)$$

setzen. Gleichung (71) geht dann über in

$$0 = \frac{A}{T_s} - B \lg T_s + C, \qquad (76)$$

und (72) vereinfacht sich zu

$$A = -\frac{r_0 - (c_{ps} - c_{p\sigma}) T_{s_0}}{2{,}3\, A R}. \qquad (77)$$

Die Gleichungen (77) und (73) werden nun gleichlautend mit (11) und (12). Die Berechnung der Unveränderlichen in Gleichung (76), die für einen festen Stoff und seine Schmelze gilt, erfolgt daher in derselben Weise, wie die Berechnung der Unveränderlichen in Gleichung (10) für ein Flüssigkeits-Dampfgemisch.

Es sei noch bemerkt, daß wir Gleichung (67) auch aus der Beziehung

$$\frac{r}{T_s} = S_s - S_\sigma \qquad (78)$$

erhalten, wenn wir in (78) die Ausdrücke für die Entropien

$$S_s - S_{s_0} = c_{ps} \ln T_s - c_{ps} \ln T_{s_0}, \qquad (79)$$

$$S_\sigma - S_{\sigma_0} = c_{p\sigma} \ln T_s - c_{p\sigma} \ln T_{s_0} \qquad (80)$$

einführen.

Ebenso erhalten wir auch die Gleichungen (71) bis (74) aus der Beziehung

$$i_s - i_\sigma = T_s (S_s - S_\sigma). \qquad (81)$$

Die Bestimmung der Unveränderlichen A, B, C ermöglicht es uns, auch die Gleichgewichtskonzentrationen von Schmelzen vorauszuberechnen, wenn die Mischungswärmen vernachlässigbar sind. Wir wenden die Gleichungen auf jene Fälle an, wo das Flüssigkeitsgemisch nur mit

einem der beiden Stoffe im festen Zustand im Gleichgewicht sein kann, und wo ein eutektischer Punkt auftritt.

Blei–Antimon[1]).

10. Für diese Legierung wurden die Schmelzkurven durch die Versuche von Gontermann festgestellt[2]). Im nachfolgenden sollen diese Schmelzkurven berechnet werden[3]). Es gilt für Blei

$$c_{ps} - c_{p\sigma} = 0{,}0270 - 0{,}0284 = -0{,}0014,$$
$$r_0 = 5{,}52,$$
$$T_{s_0} = 600^0 \text{ abs.}$$

und für Antimon

$$c_{ps} - c_{p\sigma} = 0{,}0546 - 0{,}0559 = -0{,}0013,$$
$$r_0 = 38{,}86,$$
$$T_{s_0} = 903^0 \text{ abs.}$$

Es wird nun nach (77), (73) und (74) für Blei

$$A_p = -288{,}50,$$
$$B_p = 0{,}146,$$
$$C_p = 0{,}886$$

und für Antimon

$$A_s = -1054{,}01,$$
$$B_s = 0{,}0788,$$
$$C_s = 1{,}40.$$

Diese Werte weichen von den aus den Versuchswerten berechneten Zahlen etwas ab[4]).

Zur Berechnung der Gleichgewichtskonzentrationen der Schmelze erhalten wir nun die Gleichungen[4])

$$\lg z_p = -\frac{288{,}50}{T_s} - 0{,}146 \lg T_s + 0{,}886, \tag{82}$$

$$\lg z_s = -\frac{1054{,}01}{T_s} - 0{,}0788 \lg T_s + 1{,}40. \tag{83}$$

---

[1]) Siehe V. Fischer, Die Gleichgewichtsbedingungen von Wismut–Cadmium und Blei–Antimon im flüssigen und festen Zustand. ZS. f. techn. Phys. **6**, 146, 1925.

[2]) Siehe K. Bornemann, Die binären Metallegierungen, II. Tl., Halle a. S. 1912, Tafel 20, Fig. 211.

[3]) Die Werte für die spezifischen Wärmen, die Schmelztemperaturen und die Schmelzwärmen sind entnommen: F. Wüst, A. Meuthen und R. Durrer, Die Temperatur-Wärmeinhaltskurven der technisch wichtigen Metalle. Forschungsarbeiten auf dem Gebiete des Ingenieurwesens, Heft 204, Berlin 1918.

[4]) Siehe V. Fischer, a. a. O. ZS. f. techn. Phys. **6**, 148, 1925.

In Fig. 2 sind die beiden Schmelzkurven eingezeichnet, die sich aus den Gleichungen (82) und (83) ergeben. Zum Vergleich sind die aus den Versuchswerten von Gontermann ermittelten Schmelzkurven gestrichelt eingezeichnet. Die eutektische Temperatur stimmt in beiden Fällen überein. Die Abweichungen rühren von der Vernachlässigung der Mischungswärmen her. Da diese Abweichungen nicht sehr groß sind, ist zu schließen, daß die auftretenden Mischungswärmen bei Blei-Antimonlegierungen unbedeutend sind.

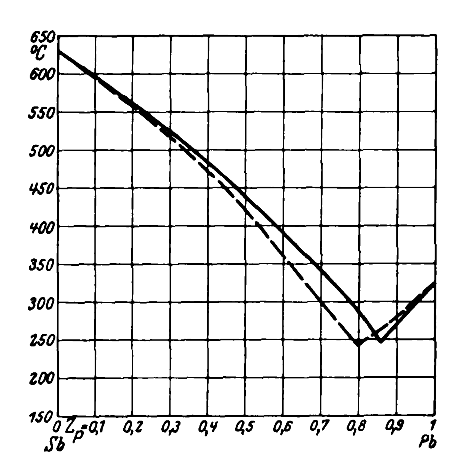


Fig. 2. Schmelzkurven von Blei—Antimon.

11. Die Beziehung für die Gleichgewichtskonzentrationen, aus der sich die Gleichungen (82) und (83) ergeben, lautet

$$\mu_{f_1} = \varphi \quad , \tag{84}$$

$$\mu_{f_2} = \varphi_{g_2}. \tag{85}$$

Dabei bedeuten wieder μ_{f_1} und μ_{f_2} die thermodynamischen Potentiale, bezogen auf die Masseneinheit des Stoffes 1 bzw. 2 in der Mischung im Zustand f. Die thermodynamischen Potentiale φ_{g_1} und φ_{g_2} beziehen sich auf die Masseneinheit der ungemischten Stoffe 1 bzw. 2 im Zustand g. Gleichung (27) gilt in diesem Falle nicht. Es ist daher auch nicht möglich, an die zusammengehörigen Isothermen für den Zustand f und den Zustand g im ζx-Diagramm eine gemeinsame Tangente zu ziehen. Um uns von der Richtigkeit dieser Aussage für die Blei-Antimonlegierung zu überzeugen, müssen wir die Isothermen des ζx-Diagramms aufzeichnen.

Wir verstehen nun unter f den flüssigen und unter g den festen Zustand. Für das thermodynamische Potential ζ_f der Mischung im flüssigen Zustand gilt Gleichung (32). Für das thermodynamische Potential ζ_g der Mischung im festen Zustand gilt derselbe Ausdruck, wobei wir jedoch in diesem den Index f durch g vertauschen müssen. Die Integrationskonstanten k_g und k'_g der Stoffe im festen Zustand setzen wir gleich Null und erhalten für die Integrationskonstanten der Stoffe im flüssigen Zustand die mit (40) und (47) übereinstimmenden Ausdrücke

$$k_f = r_0 - (c_{ps} - c_{p0}) T_{s_0}, \tag{86}$$

$$k'_f = \frac{r_0}{T_{s_0}} - (c_{ps} - c_{p0}) \ln T_{s_0}. \tag{87}$$

Dabei bedeutet r_0 die Schmelzwärme bei der Temperatur T_{s_0}.

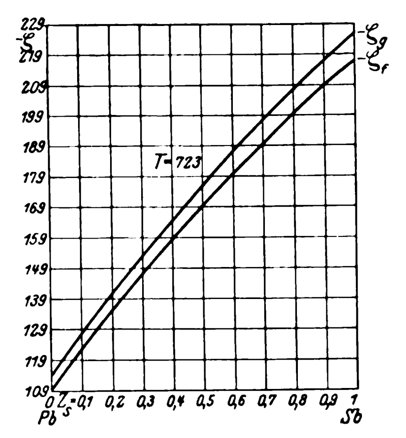


Fig. 3. Isothermen von Blei—Antimon.

Wir erhalten mit den zuvor benutzten Werten aus den Gleichungen (86) und (87) für Blei

$$k_p = 6{,}36,$$
$$k'_p = 0{,}010$$

und für Antimon

$$k_s = 40{,}034,$$
$$k'_s = 0{,}0518.$$

Im ζx-Diagramm der Fig. 3 sind die Isothermen des festen und flüssigen Zustandes der Blei-Antimonmischung für 723° abs. eingetragen. Wir sehen, daß in diesem Falle eine gemeinsame Tangente an die beiden Isothermen nicht möglich ist. Es ist daher die Beziehung (27) nicht möglich, und es gelten die Gleichungen (25) und (26) nicht. Es können

sich daher in Übereinstimmung mit den Versuchsergebnissen aus der flüssigen Blei-Antimonlösung keine Mischkristalle abscheiden, sondern es erstarrt aus der Lösung entweder Blei oder Antimon, je nachdem, welcher Kurvenast der Fig. 2 in Frage kommt.

Zink-Quecksilber.

12. Wir betrachten nun die Zink-Quecksilberlegierungen, deren Gleichgewichtskurven durch die Versuche von Puschin ermittelt wurden [1]). Es gilt für Zink [2])

$$
\begin{aligned}
c_{ps} - c_{p\sigma} &= 0{,}1199 - 0{,}1242 = -0{,}0043, \\
r_0 &= 28{,}13, \\
T_{s_0} &= 692^0 \text{ abs.}, \\
m &= 65{,}37
\end{aligned}
$$

und für Quecksilber

$$
\begin{aligned}
c_{ps} - c_{p\sigma} &= 0{,}0335 - 0{,}032 = 0{,}0015, \\
r_0 &= 2{,}82, \\
T_{s_0} &= 234^0 \text{ abs.}, \\
m &= 200.
\end{aligned}
$$

Dabei bedeutet m das Molekulargewicht.

Zur Berechnung der Gleichgewichtskonzentrationen erhalten wir mit diesen Werten nach (77), (73) und (74) die Gleichungen

$$\lg z_z = -\frac{445{,}38}{T_s} - 0{,}142 \lg T_s + 1{,}047, \tag{88}$$

$$\lg z_h = -\frac{108{,}16}{T_s} + 0{,}151 \lg T_s + 0{,}104. \tag{89}$$

In Fig. 4 sind die beiden Schmelzkurven gestrichelt eingezeichnet, die sich aus den Gleichungen (88) und (89) ergeben. Zum Vergleich sind die aus den Versuchswerten von Puschin erhaltenen Schmelzkurven punktiert eingezeichnet. Die Abweichungen sind insbesondere mit Bezug auf den eutektischen Punkt nicht erheblich, sie lassen aber einen Einfluß

[1]) Siehe K. Bornemann, a. a. O., Tafel 11, Fig. 102.
[2]) Die Werte für c_{ps}, $c_{p\sigma}$, T_{s_0} und r_0 des Zinks siehe wieder bei F. Wüst, A. Meuthen und R. Durrer, a. a. O., S. 37 und 38.

der Mischungswärme erkennen. Die Mischungswärme setzt sich im allgemeinen aus zwei Teilen zusammen, und zwar einem von der Temperatur abhängigen und einem von der Temperatur unabhängigen Teil. Unter Berücksichtigung des letzteren erreichen wir eine fast vollständige Übereinstimmung mit den Versuchswerten.

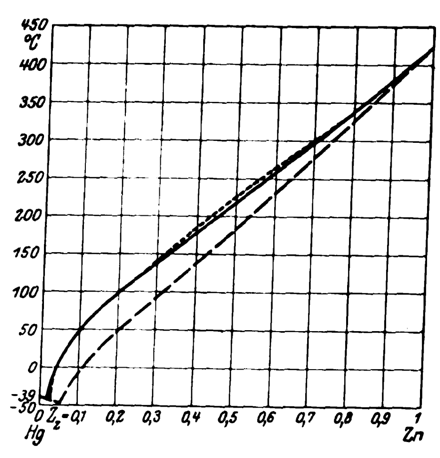


Fig. 4. Schmelzkurven von Zink—Quecksilber.

13. Es gilt für die von der Temperatur unabhängige Mischungswärme [1])

$$q_{f_1} = -\frac{n_f}{2\,A\,R_2}\,z_{f_2}^2, \tag{90}$$

$$q_{f_1} = -\frac{n_f}{2\,A\,R_1}\,z_{f_1}^2 \tag{91}$$

und

$$q_f = x_{f_1} q_{f_1} + x_{f_2} q_{f_2} = -\frac{n_f}{2\,A\,R_2}\,x_{f_1} z_{f_2} = -\frac{n_f}{2\,A\,R_1}\,x_{f_2} z_{f_1}. \tag{92}$$

Dabei bedeuten q_{f_1} und q_{f_2} die Mischungswärmen, bezogen auf die Masseneinheit des Stoffes 1 bzw. 2 in der flüssigen Mischung. q_f bedeutet die Mischungswärme, bezogen auf die Masseneinheit der flüssigen Mischung.

Unter Berücksichtigung der Mischungswärme lauten die Gleichungen für die Gleichgewichtskonzentrationen eines flüssigen Gemisches, das nur

[1]) Siehe V. Fischer, Beiträge zur Thermodynamik veränderlicher Massen nebst Anwendungen. ZS. f. techn. Phys. 7, 529, 1926.

mit einem seiner beiden Bestandteile im festen Zustand im Gleichgewicht sein kann:

$$\lg z_{f_1} = \frac{A_1}{T_s} - B_1 \lg T_s + C_1 + \frac{K_f}{T_s} z_{f_2}^2, \tag{93}$$

$$\lg z_{f_2} = \frac{A_2}{T_s} - B_2 \lg T_s + C_2 + \frac{K_f}{T_s} z_{f_1}^2, \tag{94}$$

und es bedeutet

$$K_f = \frac{n_f}{2{,}3 \,.\, 2 \,.\, A R_1 \,.\, A R_2}. \tag{95}$$

Aus den Versuchswerten von Puschin ergibt sich

$$K_f = -125.$$

Wir erhalten damit an Stelle der Gleichung (88)

$$\lg z_z = -\frac{445{,}38}{T_s} - 0{,}142 \lg T_s + 1{,}047 - \frac{125}{T_s} z_h^2. \tag{96}$$

Gleichung (89) kann bestehen bleiben, da sie den kurzen Ast der Gleichgewichtskurve darstellt. Für diesen wird wegen der Kleinheit von z_z die Mischungswärme vernachlässigbar klein.

Um aus Gleichung (96) z_z als Unbekannte zu berechnen, wenden wir ein zeichnerisches Verfahren an[1]). Wir setzen zu diesem Zwecke

$$-\frac{445{,}38}{T_s} - 0{,}142 \lg T_s + 1{,}047 = a, \tag{97}$$

$$-\frac{125}{T_s} = b, \tag{98}$$

$$\lg z_z = y, \tag{99}$$

und beachten, daß

$$z_h = 1 - z_z \tag{100}$$

ist, dann geht Gleichung (96) über in

$$y = a + b(1 - z_z)^2. \tag{101}$$

a und b hat für jede Temperatur einen bestimmten Wert. Zeichnen wir uns nun in einem Diagramm mit z_z als Abszissen und y als Ordinaten die logarithmische Linie (99) und die durch (101) gegebene Kurve ein, so gibt uns die Abszisse des Schnittpunktes der beiden Kurven den gesuchten Wert von z_z für die betreffende Temperatur. Es genügt

[1]) Siehe V. Fischer, Die Auflösung von Gleichungen mit logarithmischen Gliedern. ZS. f. angew. Math. u. Mech. 7, Heft 2, 1927.

gewöhnlich die Bestimmung von zwei Punkten der Kurve (101), um den gesuchten Schnittpunkt zu erhalten. Auf diese Weise ist die voll ausgezogene Schmelzkurve in Fig. 4 berechnet worden. Sie stimmt fast vollständig mit der durch den Versuch ermittelten Kurve überein, deren Abweichungen von der berechneten Kurve punktiert eingezeichnet sind.

14. Um noch die Mischungswärmen zu berechnen, müssen wir aus Gleichung (95) den Wert von n_f bestimmen. Wir finden für das Zink-Quecksilbergemisch

$$n_f = -0{,}173.$$

Mit diesem Wert sind $\mathfrak{q}_{f_1}$, $\mathfrak{q}_{f_2}$ und $\mathfrak{q}_f$ aus den Gleichungen (90), (91) und (92) berechnet und in Abhängigkeit von den Gewichtskonzentrationen x_{f_1} im Diagramm Fig. 5 aufgetragen. Wir sehen, daß sich die drei

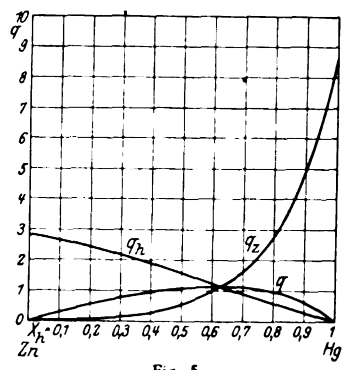


Fig. 5.
Mischungswärme von Zink—Quecksilber.

erhaltenen Kurven in einem Punkt schneiden, der den Höchstwert für die $\mathfrak{q}_f$-Kurve darstellt. Dies läßt sich auch rechnerisch nachweisen.

Aus (92) folgt

$$\frac{d\mathfrak{q}_f}{dx_{f_1}} = -\frac{n_f}{2AR_1}\left(x_{f_2}\frac{dz_{f_1}}{dx_{f_1}} - z_{f_1}\right). \tag{102}$$

Nun ist

$$\frac{dz_{f_1}}{dx_{f_1}} = \frac{z_{f_1}}{x_{f_1}}\frac{z_{f_2}}{x_{f_2}}. \tag{103}$$

Mithin lautet die Bedingung für einen Höchst- oder Mindestwert

$$\frac{d\mathfrak{q}_f}{dx_{f_1}} = -\frac{n_f}{2AR_1}z_{f_1}\left(\frac{z_{f_2}}{x_{f_1}} - 1\right) = 0. \tag{104}$$

Daraus folgt
$$z_{f_2} = x_{f_1}. \tag{105}$$
Damit ergibt sich aus (90) bis (92)
$$q_{f_1} = q_{f_2} = q_f = -\frac{n_f}{2\,A\,R_1} z_{f_1}^2 = -\frac{n_f}{2\,A\,R_2} z_{f_2}^2. \tag{106}$$
Unter Beachtung von
$$R_1\,m_1 = R_2\,m_2, \tag{107}$$
wobei m_1, m_2 die Molekulargewichte der Stoffe 1 und 2 darstellen, erhalten wir aus (106)
$$\frac{z_{f_1}^2}{z_{f_2}^2} = \frac{R_1}{R_2} = \frac{m_2}{m_1}. \tag{108}$$
Umgeformt lautet die Gleichung (108)
$$z_{f_1}^2 + 2\,\frac{m_2}{m_1 - m_2}\,z_{f_1} - \frac{m_2}{m_1 - m_2} = 0. \tag{109}$$
Aus dieser quadratischen Gleichung berechnet sich für den Höchstwert von q_f bei der Zink-Quecksilberlegierung
$$z_h = 0{,}36.$$
Nach (105) wird dann
$$x_h = 1 - z_h = 0{,}64,$$
und nach (106) wird
$$q_{f\,max} = 1{,}129 \text{ Cal/kg}$$
in Übereinstimmung mit dem Diagramm Fig. 5.

Über Wärmeaufwand beim absoluten Nullpunkt.

Von **J. E. Verschaffelt** in Gent (Belgien).

(Eingegangen am 2. April 1927.)

Kritik einer Arbeit von W. Jazyna. Isothermische Abgabe oder Aufnahme von Wärmemengen sind beim absoluten Nullpunkt noch möglich. Die Materie kann bei dieser Temperatur noch Energie enthalten.

Es sei mir erlaubt, hier einige Bemerkungen zu machen über den kürzlich in dieser Zeitschrift erschienenen Aufsatz des Herrn W. Jazyna: „Über eine Folgerung aus der Irrealität des absoluten Nullpunktes“ [1]).

1. Nach Carnot, sagt Herr Jazyna, ist zwischen zwei Adiabaten (oder Isentropen)

$$\frac{Q_2}{Q_1} = \frac{\psi(t_2)}{\psi(t_1)}.$$

Nun hat das mit dem Carnotschen Satze unmittelbar nichts zu tun, denn eine gleiche Beziehung besteht zwischen zwei willkürlichen Isolinien, z. B. zwischen zwei Isopyknen: zwischen zwei Isolinien ist nämlich der Wärmeaufwand Q_t nur eine Funktion der Temperatur, und man kann immer schreiben

$$Q_t = \psi(t) \cdot \Delta,$$

wo Δ eine für die zwei Isolinien charakteristische Größe ist. Das besondere für die Adiabaten ist aber, daß die Funktion $\psi(t)$ von den betrachteten Adiabaten und auch vom betrachteten Körper unabhängig ist, d. h. $\psi(t)$ ist eine universelle Funktion, deren Wert man als absolutes Maß für die Temperatur nehmen kann. Das ist für andere Isolinien nicht notwendig der Fall [2]).

---

1) ZS. f. Phys. **41**, 211, 1927.

2) Nach der ursprünglichen van der Waalsschen Gleichung:

$$p = \frac{RT}{v-b} - \frac{a}{v^2}$$

gilt das für alle Isolinien vom Typus $(v - b)\,T^m = c$ (const.), denn man hat in dem Falle

$$Q_T = RT \log \frac{v_2 - b}{v_1 - b} = RT \log \frac{c_2}{c_1}.$$

2. Herr **Jazyna** sagt weiter: „Im allgemeinen ist der thermodynamische Wärmeaufwand Q_T eine Funktion weder von der Temperatur t noch vom Volumen v". Offenbar meint er gerade das Gegenteil, denn er schreibt

$$Q_T = F(t, v);$$

es ist mir aber nicht klar, was hierin v bedeutet, denn Q_T entspricht wohl einer bestimmten Temperatur, nicht aber einem bestimmten Volumen: der Wärmeaufwand hängt ja vom Anfangsvolumen und vom Endvolumen ab. Setzt man also

$$Q_T = S\,T$$

zwischen zwei Adiabaten, so ist S nicht die Entropie in einem bestimmten Zustand, sondern die konstante Entropiedifferenz zwischen den zwei Adiabaten.

3. Bei der Temperatur t, bei welcher $\psi\,(t) = 0$ ist (falls es eine solche Temperatur gibt, was a priori nicht notwendig ist), d. h. beim absoluten Nullpunkt ist zwar $Q_T = 0$, aber das sagt nicht aus, daß bei dieser Temperatur „der Körper keine Wärmemenge isothermisch abgeben oder aufnehmen kann", wie Herr **Jazyna** behauptet. Die Behauptung findet man leider mehrfach in der gegenwärtigen thermodynamischen Literatur ausgesprochen, und es scheint mir darum erwünscht, hier nochmals sehr deutlich dagegen Stellung zu nehmen. Man vergesse doch nicht, daß Q_T den Wärmeaufwand vorstellt zwischen zwei bestimmten, endlich verschiedenen Adiabaten. Dieser Wärmeaufwand konvergiert ja im allgemeinen gegen Null, wenn $T = \psi\,(t)$ sich der Null nähert, aber er kann endlich werden, wenn die betrachteten Adiabaten einer unendlichen Entropiedifferenz entsprechen. Das ist der Fall mit der Verdampfungswärme, welche beim absoluten Nullpunkt nicht Null zu sein braucht und gewiß auch nicht Null ist, obwohl das mehrmals behauptet worden ist.

4. Bis am absoluten Nullpunkt hat man

$$Q_T = (U_2 - U_1)_T + A\,(W_{1-2})_T,$$

und wenn $U_2 - U_1$, die Differenz der potentiellen Energien, von Null verschieden ist, wie bei Gleichgewicht zwischen Dampf und Kondensat, ist Q_T auch von Null verschieden. Die Entropiedifferenz ist dann aber unendlich groß.

Es ist deshalb unrichtig, zu schließen, „daß die Änderungen der inneren potentiellen Energie und der äußeren Arbeit sich im absoluten Nullpunkt nicht auf Kosten der Wärme abspielen können". Auch behalten die Prozesse bis in die unmittelbare Nähe des absoluten Nullpunktes ganz



bestimmt ihren thermischen Charakter. An diesem Punkte selbst spielen sich natürlich keine Prozesse ab, denn dieser Punkt ist eine unerreichbare Temperaturgrenze; irreell ist er aber nicht.

Es gibt also keinen Grund zu glauben, daß die thermodynamischen Prinzipien nicht bis zum absoluten Nullpunkt gelten sollten, und es ist keineswegs unmöglich, daß die Materie beim absoluten Nullpunkt noch Wärme, d. h. Energie (potentielle oder selbst kinetische) enthält. Von einer „selbständigen" Existenz der Materie ohne Wärme braucht also nicht einmal die Rede zu sein.

Gent (Belgien), Phys. Laborat. d. Univ., 30. März 1927.

Beziehung zwischen Absorptionsspektren und chemischer Bindung bei Alkalihalogeniddämpfen.

Von **J. Franck, H. Kuhn** und **G. Rollefson** in Göttingen.

Mit 3 Abbildungen. — (Eingegangen am 2. April 1927.)

Es werden die Absorptionsspektren mehrerer Alkalihalogenide untersucht. Nach ihrer Lage und Struktur können sie verschiedenen photochemischen Dissoziationsprozessen dieser Moleküle zugeordnet werden. Verallgemeinernd ergibt sich, daß Moleküle, die aus zwei einwertigen Ionen aufgebaut sind, photochemisch sowohl in zwei normale Atome wie in ein normales und ein angeregtes Atom zerlegt werden können. Bei sogenannten Atomverbindungen (s. die folgende Arbeit) fehlt die erstere Möglichkeit.

Aufbauend auf einer in den Berichten der Faraday Society im Jahre 1925 erschienenen Arbeit[1]) des einen von uns sind neuerdings genaue Werte der Dissoziationsarbeiten für eine Reihe von homöopolaren Gasmolekülen aus der Struktur ihres Absorptionsspektrums bzw. Emissionsspektrums entnommen worden[2]). Diese optische Bestimmung der Dissoziationsarbeit ist immer dann möglich, wenn es gelingt, in dem Bandenspektrum eine Bandenkonvergenzstelle zu beobachten. In Absorption tritt eine Bandenkonvergenzstelle auf, wenn die Bindungsenergie der unangeregten, im niedrigsten Schwingungsquantenzustand befindlichen Moleküle bei dem durch Lichtabsorption bewirkten Übergang des Elektronensystems in einen neuen Quantenzustand um einen geeigneten Betrag geändert wird. Da der Elektronenquantensprung so schnell erfolgt, daß die schweren Atommassen während der Übergangszeit praktisch ihre relative Lage zueinander nicht ändern, so wird durch den Elektronenquantensprung dem Kern eine potentielle Energie übermittelt, deren Größe von der Änderung der Bindung abhängig ist. Bei sehr starker Änderung derselben ist die übermittelte potentielle Energie wesentlich größer als die Dissoziationsarbeit des angeregten Zustandes. Beim Umsatz der potentiellen in kinetische Energie werden in diesem Falle die Moleküle mit kinetischer Energie auseinanderfahren. Dann tritt statt des Bandenspektrums ein kontinuierliches Absorptionsspektrum auf, dessen Maximum oft weit von der Konvergenzstelle nach kurzen Wellen hin

[1]) J. Franck, Trans. Farad. Soc. **63**, XXI, Part 3, 1925; ZS. f. phys. Chem. **120**, 144, 1926.

[2]) E. G. Dymond, ZS. f. Phys. **34**, 553, 1925; R. T. Birge und H. Sponer, Phys. Rev. **28**, 259, 1926; E. Witmer, Proc. Nat. Acad. Amer. **12**, 238, 1926; H. Kuhn, ZS. f. Phys. **39**, 77, 1926; G. H. Dieke und J. J. Hopfield, ZS. f. Phys. **40**, 299, 1927.

verschoben ist. Die Wahrscheinlichkeit für eine Dissoziation mit einem großen Energieüberschuß ist in diesem Falle groß[1]). Ein gut untersuchtes Beispiel eines solchen Absorptionsspektrums bilden die Chlormoleküle[2]). Im Gegensatz hierzu ist bei anderen Molekülsorten die mit der Anregung verbundene Änderung der Bindung zu klein, um eine Dissoziation zu ergeben. Man beobachtet bei extrem geringer Änderung der Bindungsenergie einen Bandenzug in Absorption, dessen Hauptintensität in der Gegend der 0,0 Bande liegt. Als Beispiel hierfür mag der Stickstoff angeführt werden. Schließlich mag Joddampf erwähnt werden als Beispiel für ein Gas, bei dem[2]) die Änderung der Bindung gerade so groß ist, daß die maximale Absorption in die Gegend einer Konvergenzstelle fällt. Condon[3]) hat gezeigt, daß alle bisher untersuchten Bandenspektra, die z. B. einer Zusammenstellung von Mecke[4]) entnommen werden können, den erwähnten Gesetzmäßigkeiten genügen. Der Zuwachs an Schwingungsenergie bei der Anregung ist direkt mit der Größe der Änderung der Bindung gekoppelt.

Ursprünglich war in der eingangs erwähnten Arbeit für die Möglichkeit des Vorkommens solcher photochemischen Dissoziationsprozesse noch eine weitere Beschränkung eingeführt. Es wurde angenommen, daß nur unecht gebundene Moleküle diesen Effekt zeigen können. Diese Auffassung, die aus einer damals noch nicht scharf zu fassenden Korrespondenzbeziehung entstand, hat sich als nicht richtig erwiesen. Man wird unmöglich Gasmoleküle, die so fest gebunden sind, wie Wasserstoff[5]) oder Sauerstoff[5]), bei denen Konvergenzstellen nachgewiesen sind, als unecht bezeichnen können. Und schließlich fällt auch der aus der Theorie abgeleitete Grund fort, da Hund[6]) neuerdings zeigen konnte, daß nach quantenmechanischen Gesichtspunkten es immer möglich sein sollte, bei einer genügenden Verstärkung der Schwingungsenergie

---

[1]) In einer demnächst erscheinenden, hier im Institut ausgeführten Arbeit wird Herr Hogness eine direkte Messung der Relativgeschwindigkeit der sich bei einem solchen Dissoziationsprozeß trennenden Atome angeben.

[2]) H. Kuhn, l. c.

[3]) E. Condon, Phys. Rev. **28**, 1182, 1926.

[4]) R. Mecke, Phys. ZS. **26**, 217, 1925.

[5]) L. Meitner sowie Dieke und Hopfield, l. c.; R. T. Birge und H. Sponer, l. c.

[6]) F. Hund, ZS. f. Phys. **40**, 742, 1927. In dieser Arbeit wird auf S. 751 darauf hingewiesen, daß unter bestimmten Bedingungen der Begriff der adiabatischen Zuordnung seinen strengen Sinn verliert. Eine nähere Berücksichtigung dieser Unbestimmtheit hat jedoch keinen Einfluß auf das in dieser Arbeit (s. unten) benutzte Kriterium für Ionenverbindungen und Atomverbindungen.

den Übergang aus dem Elektronensystem eines homöopolaren Moleküls in die Systeme der freien Atome adiabatisch in bezug auf das Elektronensystem vorzunehmen.

Betrachten wir nun das Verhalten zweiatomiger heteropolarer Moleküle, die aus einwertigen Atomen gebildet sind. Hier haben wir zwei Untergruppen zu unterscheiden. In die erste reihen wir solche heteropolaren Moleküle ein, die aus positiven und negativen Ionen aufgebaut sind. Verstärkt man bei diesen adiabatisch in bezug auf das Elektronensystem die Schwingung immer mehr, so wird man eine Dissoziation in ein positives und ein negatives Ion erhalten. Die zweite Untergruppe wird gebildet von Molekülen, die zwar ein elektrisches Moment haben, aber, wie z. B. aus der mangelnden elektrolytischen Leitung im festen, flüssigen oder gelösten Zustand folgt, nicht aus Ionen aufgebaut sind. Da in vielen Fällen die verschiedenen Kriterien zur Unterscheidung, ob ein Ionenmolekül oder ein Nichtionenmolekül vorliegt, zu widersprechenden Resultaten geführt haben, so ist im Einzelfalle die Einordnung in diese zwei Untergruppen bisher nicht immer möglich. In einer im gleichen Heft erscheinenden Arbeit von Franck und Kuhn soll auf ein Beispiel von Molekülen der zweiten Untergruppe eingegangen werden. In dieser Arbeit werden von den heteropolaren Molekülen nur Beispiele behandelt, die mit Sicherheit den Ionenmoleülen zuzurechnen sind.

Auch für die Ionenmoleküle besteht die Möglichkeit, sie photochemisch in einem Elementarakt in neutrale Gebilde zu zerlegen. Der experimentelle Nachweis hierfür ergibt sich aus einer Beobachtung von Terenin[1]), die von Kondratjew[2]) im hiesigen Institut theoretisch und experimentell weiter ausgebaut wurde. Terenin konnte zeigen, daß man bei Bestrahlung von Dämpfen der Alkalihalogenide mit sehr kurzwelligem Licht eine Emission der Resonanzlinien der Alkaliatome erhalten kann. Kondratjew bewies, daß (entgegen einer Meinung von Terenin) der Zerfall des Salzmoleküls in ein Halogenatom und ein angeregtes Alkaliatom ohne Einwirkung von Stößen in einem Elementarakt der Lichtabsorption stattfindet. Nach der alten Form des Korrespondenzprinzips hätte man das Auftreten von Elektronenübergängen, die ein Elektron vom System des Anions zu dem des Kations überführen, wohl kaum erwartet. In der schon oben erwähnten Arbeit hat jedoch Hund gezeigt, daß nach den Prinzipien der Quantenmechanik die experimentelle Beob-

[1]) A. Terenin, ZS. f. Phys. **37**, 98, 1926.
[2]) V. Kondratjew, ebenda **39**, 191, 1926.

achtung mit der Theorie im Einklang steht. Wenn somit Elektronenübergänge vom Anion zu angeregten Zuständen des Kations nachgewiesen sind, so sollten auch Übergänge stattfinden können, die bei genügender Übertragung von potentieller Energie in der Grenze zu zwei neutralen, nicht angeregten Atomen führen. Da an einer starken Lockerung der Bindung beim Übergang von Ionen- zum Nichtionenmolekül kaum zu zweifeln ist, so muß es gelingen, Ionenmoleküle durch Lichtabsorption in zwei normale Atome zu zerlegen. Man könnte daran denken, daß unter gewissen Bedingungen auch Atomverbindungen in zwei normale Atome zerlegt werden könnten. Hierauf wird in der folgenden Arbeit noch eingegangen. Die Erfahrung hat jedoch gezeigt, daß die niedrigste photochemische Zerlegungsstufe der bisher untersuchten Nichtionenverbindungen immer einen Zerfall in ein normales und ein angeregtes Atom ergibt. Diese Tatsache gilt auch für einen Fall (siehe die folgende Arbeit), in dem es sich um ein Atommolekül mit einem elektrischen Moment handelt. Für die Ionenmoleküle muß dagegen die erste Dissoziationsstufe zu zwei normalen, nicht angeregten Atomen führen, da in diesem Falle die Nichtionenverbindung einen Anregungszustand des Ionenmoleküls darstellt und kein Grund für ein Verbot des Überganges in diese Anregungsstufe ersichtlich ist.

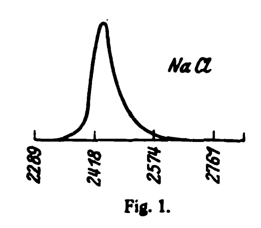


Fig. 1.

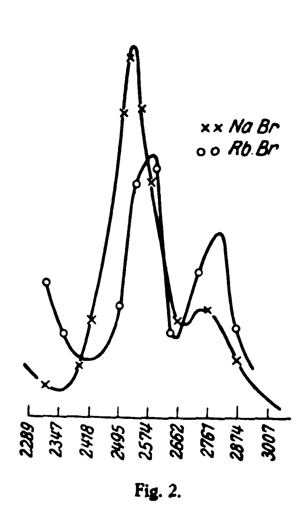


Fig. 2.

Aus diesen Überlegungen heraus schien es uns wichtig, experimentell festzustellen, ob die Art der Dissoziationsprozesse als Kriterium zur Feststellung von Ionenverbindungen in Gasform dienen kann. Es wurden daher die Absorptionsspektren von Alkalihalogeniden in Dampfform untersucht, aus denen, wie im folgenden ausgeführt wird, ersichtlich ist, daß bei diesen Ionenverbindungen ein Dissoziationsprozeß in normale Atome durch Lichtabsorption in einem Elementarakt zu erzielen ist.

In der Literatur findet sich über die Absorptionsspektren der Alkalihalogenide eine Arbeit von v. Angerer und Müller[1]). Sie

---

[1]) E. v. Angerer und A. Müller, Phys. ZS. 26, 643, 1925.

beobachteten kontinuierliche Absorptionsspektren, die sie ursprünglich als Elektronenaffinitätsspektrum der Anionen deuteten. Neuerdings ist dann auf Anregung von Joos und Angerer eine Arbeit von Müller[1]) veröffentlicht worden, in der quantitativ die kontinuierlichen Absorptionsspektra durchgemessen sind. Aus dieser Arbeit folgt unter anderem, daß die Deutung des Absorptionsspektrums als durch Elektronenaffinität hervorgerufen nicht aufrechtzuhalten ist. Zu dem gleichen Resultat führen auch unsere Messungen, die zum Teil schon ein Jahr zurückliegen. Unsere Gründe sind dieselben, wie die von Müller angegebenen, so daß hier auf seine Arbeit verwiesen werden kann. Auch alle anderen Resultate der Untersuchung sind, soweit bei Müller und bei uns die gleichen Salze und die gleichen Spektralbereiche untersucht wurden, in bester Übereinstimmung. Dabei ist zu bemerken, daß die Versuchsanordnungen in manchen Punkten recht verschieden waren. Müller

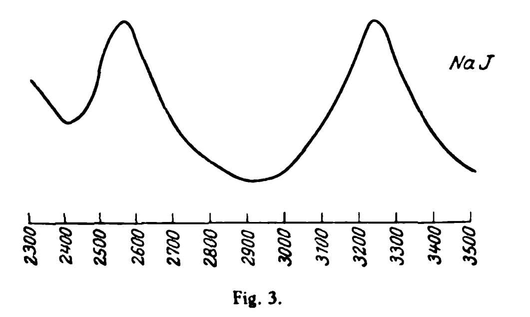


Fig. 3.

verdampfte seine Salze in einem nach der äußeren Atmosphäre offenen Rohre von Pythagorasmasse im elektrischen Kohleofen, während wir sie in einem gut ausgepumpten Quarzglasgefäß mit planen Endflächen in einem Widerstandsofen so erhitzten, daß das ganze Rohr auf konstanter Temperatur sich befand. Die Lichtquelle, die durch das Absorptionsrohr auf den Spektrographenspalt abgebildet wurde, war bei Müller eine Unterwasserfunkenstrecke, während wir, nach den Umständen wechselnd, einen Kohlelichtbogen, eine Wolframpunktlampe mit Quarzfenster und eine Magnesiumbandlampe verwandten. Auch unsere Spektralanordnung wurde verschiedentlich gewechselt. Bei den Untersuchungen, die dem Nachweis des Fehlens jeder Struktur der Absorptionsspektren dienten, wurde ein großer Gitterspektrograph verwandt, während im übrigen verschiedene Quarzspektrographen benutzt wurden. Im Gegensatz zu Müller verzichteten wir auf eine genauere Festlegung des Ganges des Extinktions-

[1]) L. A. Müller, Ann. d. Phys. 82, 39, 1927.

koeffizienten mit der Wellenlänge, da es uns genügte, die Grenzwellenlängen der Absorptionsbereiche und die Lage der Absorptionsmaxima festzulegen. Zur besseren Veranschaulichung der Resultate möchten wir jedoch einige Kurven über die Absorption der Alkalichloride und Bromide aus **Müllers** Arbeit hier abbilden, da sie den Typus der Absorptionsbereiche sehr gut demonstrieren.

In Fig. 3 ist eine von uns nach dem Spektrogramm gezeichnete Kurve des Natriumjodids abgebildet, die für die Absorption der Alkalijodide typisch ist. Der Kurvenverlauf macht, wie erwähnt, nur Anspruch auf quantitative Übereinstimmung mit der Wirklichkeit in bezug auf die Bestimmung der Wellenlänge der Maxima und den Wellenlängenbereich, über den sich die Spektra erstrecken. Bei den Jodiden gehen unsere Beobachtungen über die **Müller**schen insofern wesentlich hinaus, als seine Messungen schon bei $\lambda = 2700$ abbrechen und somit das zweite Maximum sowie den Beginn des dritten Absorptionsgebietes nicht erkennen lassen. Außer NaJ wurde von den Jodiden noch KJ und CsJ untersucht, letztere jedoch nicht so weit ins Ultraviolett hinein, wie das Natriumjodid.

Allen Absorptionsspektren gemeinsam ist, daß sie streng kontinuierlich sind, und daß ferner die langwellige Grenze des Absorptionsgebietes sich mit wachsendem Druck und wachsender Temperatur allmählich weiter nach längeren Wellenlängen hin verfolgen läßt. Die Lage der Absorptionsmaxima dagegen ist innerhalb der Beobachtungsfehler von diesen Größen unabhängig. Als charakteristischer Unterschied der verschiedenen Halogenide fällt auf, daß bei den Chloriden im untersuchten Frequenzbereich nur ein Maximum liegt. Bei den Bromiden dagegen zwei Maxima, die sich um eine Frequenzdifferenz von 3200 cm^{-1} unterscheiden und bei den Jodiden zwei Maxima mit einer Frequenzdifferenz von 8000 cm^{-1}. Natriumjodid, das weiter ins Ultraviolett hinein untersucht wurde, zeigt hier den Beginn eines dritten Anstieges.

Diskutieren wir diese Resultate nach den in der Einleitung entwickelten Gesichtspunkten und beginnen wir mit dem langwelligsten Kontinuum. Hier lehrt eine in der folgenden Tabelle durchgeführte Gegenüberstellung der langwelligen Grenze bzw. der aus ihr ermittelten in Kalorien umgerechneten Werte von $h \cdot \nu$ mit den thermisch ermittelten Dissoziationsarbeiten der gasförmigen Salze, daß bei Bestrahlung mit diesen Frequenzen offenbar eine Dissoziation in normale Atome eintritt.

Hierbei ist zu betonen, daß wegen der oben erwähnten ungenauen Bestimmungsmöglichkeit dieser Grenze eine genaue Übereinstimmung

nicht zu erwarten ist. Da die Ionenbindung viel fester ist als die Atombindung, so sollte die Dissoziation erst merklich werden bei einer Wellenlänge, die von der Bandenkonvergenz um einen gewissen Betrag nach kurzen Wellenlängen hin verschoben ist. Andererseits ist mit wachsender Temperatur selbst bei konstantem Druck eine Verschiebung der Grenze nach langen Wellenlängen hin zu erwarten, da mehr und mehr schon schwingende Moleküle als Anfangszustände für die Absorption in Frage kommen. Eine wirklich genaue Festlegung würde, wie oben schon erwähnt, nur möglich sein, wenn man eine Bandenkonvergenzstelle beobachten könnte.

Tabelle 1.

	Langwelliger Beginn des ersten Absorptionsgebietes		Thermisch berechnete Dissoziationsarbeit
	λ	cal/Mol	cal/Mol
NaJ	> 3900	< 73 000	63 000
KJ	3800	75 000	84 000
CsJ	3800	75 000	75 000
NaBr	3100	91 000	84 000
KBr	3100	91 000	100 000
KCl	2800	103 000	103 000

Der aus der ungefähren Übereinstimmung gezogene Schluß, daß das erste Kontinuum der Dissoziation in normale Atome entspricht, wird aber vollkommen sichergestellt, wenn man bei den verschiedenen Halogeniden auf die Frequenzdifferenz der verschiedenen Absorptionsspektra eingeht. Ordnet man das erste Absorptionsgebiet dem Zerfall in zwei normale Atome zu, so wird das zweite Absorptionsgebiet dem Zerfall in ein normales Atom und ein angeregtes Atom entsprechen. Das erste Absorptionsmaximum sollte vom zweiten etwa[1]) um den Betrag der kleinsten in Frage kommenden Anregungsarbeit entfernt sein. Halten wir daran fest, daß es sich um einen Elektronenübergang vom Anion zum Kation handelt, so sollte man vermuten, daß nach der Trennung nur das ursprüngliche Kation sich in einem Anregungszustand befinden könnte, während das Anion (solange nur ein Elektron seinen Quantenzustand ändert) in das System übergehen sollte, das durch Fortnahme eines Elektrons aus dem Achtersystem entsteht. In Analogie zum Verhalten des Achtersystems der Edelgase wird man aber zu berücksichtigen haben, daß für das System der sieben Valenzelektronen des Chloratoms zwei Zustände in Frage kommen, die der Dublettnatur des Grundterms der Halogenatome entsprechen. Der energetisch stabilste Zustand ist der $2P_2$-

[1]) Siehe S. 163 Mitte.

koeffizienten mit der Wellenlänge, da es uns genügte, die Grenzwell längen der Absorptionsbereiche und die Lage der Absorptionsmaxi festzulegen. Zur besseren Veranschaulichung der Resultate möchten w jedoch einige Kurven über die Absorption der Alkalichloride und Bromi aus Müllers Arbeit hier abbilden, da sie den Typus der Absorptior bereiche sehr gut demonstrieren.

In Fig. 3 ist eine von uns nach dem Spektrogramm gezeichne Kurve des Natriumjodids abgebildet, die für die Absorption der Alkal jodide typisch ist. Der Kurvenverlauf macht, wie erwähnt, nur Anspruc auf quantitative Übereinstimmung mit der Wirklichkeit in bezug auf d Bestimmung der Wellenlänge der Maxima und den Wellenlängenbereicl über den sich die Spektra erstrecken. Bei den Jodiden gehen unser Beobachtungen über die Müllerschen insofern wesentlich hinaus, al seine Messungen schon bei $\lambda = 2700$ abbrechen und somit das zweit Maximum sowie den Beginn des dritten Absorptionsgebietes nicht er kennen lassen. Außer NaJ wurde von den Jodiden noch KJ und Cs untersucht, letztere jedoch nicht so weit ins Ultraviolett hinein, wie da Natriumjodid.

Allen Absorptionsspektren gemeinsam ist, daß sie streng kontinuierlich sind, und daß ferner die langwellige Grenze des Absorptionsgebietes sich mit wachsendem Druck und wachsender Temperatur allmählich weiter nach längeren Wellenlängen hin verfolgen läßt. Die Lage der Absorptionsmaxima dagegen ist innerhalb der Beobachtungsfehler von diesen Größen unabhängig. Als charakteristischer Unterschied der verschiedenen Halogenide fällt auf, daß bei den Chloriden im untersuchten Frequenzbereich nur ein Maximum liegt. Bei den Bromiden dagegen zwei Maxima, die sich um eine Frequenzdifferenz von 3200 cm^{-1} unterscheiden und bei den Jodiden zwei Maxima mit einer Frequenzdifferenz von 8000 cm^{-1}. Natriumjodid, das weiter ins Ultraviolett hinein untersucht wurde, zeigt hier den Beginn eines dritten Anstieges.

Diskutieren wir diese Resultate nach den in der Einleitung ent-

Jodatom und ein Alkaliatom im 2 *P*-Zustand ist jedoch dadurch sichergestellt, daß die langwellige Grenze dieses Absorptionsbereiches zusammenfällt mit der Anregungsmöglichkeit der *D*-Linienfluoreszenz. Wir beobachten den Wiederanstieg der Absorption bei $\lambda = 2400$ Å, während Terenin das langwelligste Licht, bei dessen Einstrahlung im Natriumjodiddampf die *D*-Linie zu sehen ist, mit $\lambda = 2450$ angibt. Bei dieser Gelegenheit mag bemerkt werden, daß Terenins Annahme, man könne auf diese Weise mit spektroskopischer Genauigkeit die Dissoziationsarbeit der Salze bestimmen, nicht zutrifft, da keine Bandenkonvergenzstelle im Spektrum beobachtet wurde. Bei einer Ausdehnung der hier beschriebenen Beobachtungen noch tiefer in das Ultraviolett hinein müssen Absorptionsspektren auftreten, die den Zerfall der bestrahlten Alkalihalogenide in immer höher angeregte Alkaliatome und Halogenatome, die sich in einen der Dublettzustände des Grundniveaus befinden, entsprechen. Hierüber ist eine Untersuchung in unserem Institut begonnen. Sie soll erweisen, ob auch diese höheren Absorptionsmaxima sich um gerade die Beträge, die aus der Differenz der Anregungsarbeiten zu berechnen sind, unterscheiden. Von vornherein wird man hierüber nicht sicher sein können, da die Dissoziationsarbeiten des Moleküls in verschiedenen Anregungszuständen vermutlich verschieden groß sind. Wenn in unserem Falle eine bemerkenswert gute Übereinstimmung sich ergab, so spricht das dafür, daß die Dissoziationsarbeiten der Atommoleküle in den verschiedenen Anregungszuständen vernachlässigbar klein sind gegenüber der Dissoziationsarbeit des Ionenmoleküls im normalen Zustand.

Fassen wir den Inhalt der obigen Ausführungen kurz zusammen, so hat sich gezeigt, daß aus Ionen aufgebaute heteropolare Moleküle durch Lichtabsorption in einem Elementarakt sowohl in zwei normale Atome, wie auch in ein normales und ein angeregtes Atom zerlegt werden können. Dieses Verhalten bildet einen Unterschied gegenüber den Molekülsorten, die nicht aus Ionen aufgebaut sind, denn bei letzteren fehlt die photochemische Zerlegung in zwei normale Atome in einem Elementarakt. Die Untersuchungen der Absorptionsspektren scheinen daher geeignet, eine Unterscheidung zwischen Ionenmolekülen und Nichtionenmolekülen zu ermöglichen.

Der Notgemeinschaft der Deutschen Wissenschaft und der John Simon Guggenheim Memorial Foundation haben wir für die Ermöglichung unserer Zusammenarbeit zu danken.

Göttingen, Zweites Physikal. Institut d. Universität, März 1927.

Über ein Absorptions- und ein Fluoreszenzspektrum von Silberjodidmolekülen und die Art ihrer chemischen Bindung.

Von **J. Franck** und **H. Kuhn** in Göttingen.

Mit 1 Abbildung. (Eingegangen am 2. April 1927.)

1. Es wird die Absorption des AgJ-Dampfes bis $\lambda = 2400$ untersucht und ein kontinuierliches und ein diskontinuierliches Spektrum gefunden. 2. Aus der Lage des kontinuierlichen Spektrums wird geschlossen, daß es einem Dissoziationsprozeß in ein angeregtes Jodatom und ein normales Silberatom entspricht. 3. Das diskontinuierliche Spektrum ermöglicht die Aufnahme eines Resonanzfluoreszenz-Zuges. 4. Die Extrapolation der Schwingungsquanten des Grundniveaus des Moleküls aus der Fluoreszenz sowie die Lage des kontinuierlichen Spektrums zeigen, daß das AgJ-Molekül in Gasform eine Nichtionenverbindung ist.

In einer im gleichen Heft dieser Zeitschrift erscheinenden Arbeit haben die Verfasser in Gemeinschaft mit Rollefson gezeigt, daß Ionenmoleküle photochemisch in einem Elementarakt in zwei normale Atome zerlegt werden können, während Moleküle, die aus Atomen aufgebaut sind, soweit unsere bisherige Kenntnis reicht, photochemisch nur in solche neutrale Atome zerlegt werden können, von denen mindestens eines sich in einem angeregten Zustand befindet. Es schien uns von wesentlichem Interesse, diese Untersuchung auszudehnen auf eine Molekülsorte, die ein elektrisches Dipolmoment besitzt, von der es aber bisher zweifelhaft ist, ob man sie zu den Ionenverbindungen rechnen soll oder nicht. Auf die verwandten Bezeichnungen Ionenverbindung und Atomverbindung ist in der voranstehenden Arbeit hingewiesen worden, und es ist betont worden, daß es nicht berechtigt ist, jede Verbindung, die nach dem Ausweis von ultraroten Absorptionsspektren zu den heteropolaren Verbindungen zu rechnen ist, auch als aus Ionen aufgebaut anzusehen. In einem Ionenmolekül schwingen die Ionen gegeneinander, und eine immer weiter gehende Verstärkung dieser Schwingung würde, wenn man sie adiabatisch in bezug auf das Elektronensystem durchführen könnte, schließlich eine Zerlegung in ein positives und ein negatives Ion ergeben. Entsprechend wird ein Molekül, das ein Elektronensystem besitzt, das zum Teil beiden Partnern des Moleküls gemeinsam ist, bei adiabatischer Verstärkung der Schwingung in zwei Atome zerfallen, wobei es gleichgültig ist, ob ein solches Molekül durch eine Unsymmetrie der Elektronenanordnung in bezug auf die Kerne ein Dipolmoment hat oder nicht. Bisher ist die Einteilung von heteropolaren Molekülen in Ionenverbindungen und Atom-

verbindungen nicht immer genügend hervorgehoben worden, vor allem wohl deshalb, weil man kein sicheres Kriterium für die Zuordnung hatte. Die Chemiker haben oft eine Verbindung als praktisch homöopolar angesprochen, von der die Physiker auf Grund des Vorhandenseins von ultraroten Absorptionsspektren bzw. veranlaßt durch eine formale Anwendung der Kosselschen und Lewisschen Theorien annahmen, daß sie eine heteropolare Ionenverbindung sei[1]). Da nunmehr experimentell und theoretisch sichergestellt zu sein scheint[2]), daß eine Verbindung in ihren verschiedenen Anregungszuständen von der Ionenbindung zur Atombindung hinüberwechseln kann, so liegt in manchen Fällen die Differenz der Einordnung an einer Verschiedenheit der Bedingungen, unter denen die entsprechenden Versuche ausgeführt sind. Es muß nicht nur als möglich hingestellt werden, daß eine Substanz im kristallisierten Zustand ein Ionengitter bildet, während sie in Gasform eine Atomverbindung darstellt, sondern es kann auch die Substanz im gleichen Aggregatzustand mit der Temperatur ihre Eigenschaften ändern. Z. B. kann ein Körper im festen Zustand bei niedriger Temperatur ein reines Ionengitter sein und bei höherer Temperatur zum mindesten partiell in eine Atomverbindung übergehen. Wir werden am Schluß der Arbeit hierauf zurückkommen und auf experimentelle Anhaltspunkte für die Möglichkeit eines solchen Verhaltens hinweisen.

Den Hauptinhalt der Arbeit soll jedoch der Nachweis bilden, daß gasförmiges Silberjodid im Grundzustand eine Verbindung ist, die nicht zu den Ionenverbindungen zu rechnen ist. Dieser Nachweis wird geführt durch Untersuchung des Absorptionsspektrums des Dampfes und durch Beobachtungen über Fluoreszenz desselben.

Die Messung des Absorptionsspektrums wurde vorgenommen, um aus dem Auftreten und der Lage von kontinuierlichen Spektren festzustellen, ob Silberjodid wie eine Ionenverbindung in zwei normale Atome durch Lichtabsorption dissoziiert werden kann, oder ob dieser Dissoziationsprozeß, wie bei den homöopolaren Verbindungen, fehlt.

Die Anordnung zur Durchführung dieser Beobachtung war die gleiche, wie sie in der vorstehenden Arbeit benutzt wurde. Wir können deshalb auf diese Arbeit verweisen. Bei der Herstellung des Absorptionsrohres war besonders darauf zu achten, daß beim Hineindestillieren des Salzes keine Dissoziation eintritt. Vor allem war etwa vorhandener

---

[1]) Siehe die eingehende Diskussion im Artikel „Atombau und Chemie" von H. G. Grimm im Handb. d. Phys., Bd. XXIV, S. 466.

[2]) Literatur siehe die voranstehende Arbeit.

freier Joddampf zu entfernen, da er zu störenden Absorptionen Veranlassung geben konnte. Es wurde deshalb vor dem Abschmelzen des Quarzabsorptionsgefäßes von der Pumpe etwaiger Joddampf mittels einer Gasfalle entfernt. Da die Absorptionsspektra selbst bei Ofentemperaturen zwischen 800 und 900° C und entsprechenden Sättigungsdampfdrucken von etwa $^1/_{10}$ mm bis 1 mm Hg [1]) aufgenommen wurden, kann hier eine Dissoziation praktisch keine Rolle spielen. Die Spektrogramme zeigten das Auftreten eines kontinuierlichen Absorptionsspektrums, das von einer Zahl von recht scharfen Absorptionsbanden überlagert wurde. Eine Auflösung der Struktur der Einzelbanden wurde nicht versucht.

Betrachten wir zuerst das kontinuierliche Spektrum. Seine langwellige, mit Druck und Temperatur, wie bei den Alkalihalogeniden, etwas verschiebbare Grenze lag in der Gegend von 3500 Å, das Maximum der Absorption bei 3170 Å. Der gesamte Verlauf der Kurven erinnert an die entsprechende kontinuierliche Absorption bei den Alkalichloriden. Die Tatsache, daß nur ein Kontinuum auftritt, stellt das Silberjodid in Gegensatz zu den Alkalijodiden und macht es wahrscheinlich, daß das allein auftretende Absorptionsband der photochemischen Dissoziation in ein normales Silberatom und ein angeregtes Jodatom entspricht, wie es für eine Nichtionenverbindung zu erwarten wäre. Eine Zerlegung in ein normales Halogenatom und ein angeregtes Silberatom kommt in diesem Spektralbereich wegen der großen Anregungsarbeit des Silbers nicht in Frage. Die erwähnte Vermutung wird durch die Lage der langwelligen Grenze der kontinuierlichen Absorption wesentlich gestützt, denn, wie aus der Tabelle 1 hervorgeht, stimmt der aus der Grenzfrequenz berechnete Energiebetrag mit der Summe der thermisch bestimmten Dissoziationsarbeit von Silberjodid plus der niedrigsten Anregungsarbeit eines Jodatoms innerhalb der möglichen Fehlergrenzen überein.

Tabelle 1.

1 Thermische Dissoziationsarbeit cal	2 Anregungsarbeit für den Übergang $2\,P_2 - 2\,P_1$ des Jodatoms cal	Summe von 1 + 2 cal	Energiebetrag $h\nu$, berechnet aus der langwelligen Grenze cal
47 000	22 000	69 000	76 000

[1]) Die Dampfdruckkurve des Silberjodids ist nicht bekannt. Die Drucke wurden nach denen des Silberchlorids geschätzt.

Für eine Dissoziation in zwei normale Atome würde man ein viel langwelligeres Absorptionsband zu erwarten haben. Somit scheint das Silberjodidmolekül in Gasform nicht zu den Ionenverbindungen zu gehören.

Der gleiche Schluß läßt sich mit noch größerer Sicherheit aus Untersuchungen über die Molekülfluoreszenz ziehen, deren Anregung wegen des Auftretens der starken Absorptionsbanden möglich ist. Die Wellenlängen der Kanten der dem Kontinuum überlagerten Absorptionsbanden sind in der Tabelle 2 angegeben. Über den zu diesen Bandenzügen gehörigen Elektronensprung können wir nur aussagen, daß er nicht

Tabelle 2. Absorptionskanten des Silberjodids.

λ_{vac}	ν_{vac}	$\Delta\nu$	λ_{vac}	ν_{vac}	$\Delta\nu$
3349,4	29 856		*3231,3	30 947	
3327,1	30 056		3218,9	31 067	206
*3318,2	30 137		*3210,0	31 153	
3304,7	30 260	202	3198,0	31 270	
*3296,1	30 339		3186,7	31 380	
*3274,5	30 539	200	3176,6	31 480	
*3252,7	30 744	205	3168,1	31 565	
3240,1	30 863	203			

im Zusammenhang stehen kann mit demjenigen, der das kontinuierliche Spektrum ergibt. Das folgt unter anderem aus der Tatsache, daß der Intensitätsverlauf des Kontinuums in der Gegend der Banden keine Anomalie zeigt. Zu einer genauen Analyse des Bandensystems genügen die Beobachtungen nicht. Man sieht jedoch deutlich, daß zum mindesten drei Kantenserien durcheinanderlaufen, von denen, wie sich aus der Fluoreszenz erweist, die eine Serie diejenige der Schwingungsquanten des Normalzustandes ist. Die Wellenlängen der Serie, die in Fluoreszenz erscheint (s. unten), sind durch Sterne kenntlich gemacht.

Wegen der guten Koinzidenz einiger scharfer Bandkanten mit Silber- bzw. Kupferlinien war es möglich, die Molekülfluoreszenz des Silberjodids monochromatisch mit recht großer Lichtstärke anzuregen. Man erhält bekanntermaßen auf diese Weise Resonanzlinienzüge, deren Verlauf es ermöglicht, die Größe der Schwingungsquanten des Normalzustandes des Moleküls in ihrer Abhängigkeit von der Schwingungsquantenzahl festzustellen. Wenn der Resonanzlinienzug lang genug ist, so kann man, wie Birge und Sponer[1]) gezeigt haben, durch Extra-

[1]) R. T. Birge und H. Sponer, Phys. Rev. 28, 259, 1926.

polation des Ganges der Schwingungsquanten bis zum Werte Null die Dissoziationsarbeit des Moleküls im Grundzustand mit genügender Annäherung berechnen. Fig. 1 zeigt die Aufnahme eines Resonanzlinienzuges, der bei Anregung mit der von einem Kupferlichtbogen ausgesandten Linie 3274 Å angeregt wurde. Da das Kupfer durch Silber verunreinigt war, so regt auch die Silberlinie 3383 Å einen Zug an, der auf der reproduzierten Aufnahme zum Teil nicht von dem ersten Linienzuge zu trennen ist. Immerhin ist es möglich, einen Zug von 40 Gliedern zu untersuchen. Da eine Ausmessung des Spektrums zeigte, daß die Differenz zwischen den Einzelgliedern sehr langsam abnimmt, so genügte uns die Genauigkeit des mit dem Quarzspektrographen gewonnenen Spektrums nicht, um die Extrapolation auf den Wert Null mit genügender Sicherheit vornehmen zu können. Es wurden daher Aufnahmen mit einem Gitterspektrographen mit 1 m Krümmung in der zweiten Ordnung des Gitters aufgenommen. Die Intensität war groß genug, um 13 Glieder mit genügender Sicherheit zu vermessen (Tabelle 3), so daß die Extrapolation mit größerer Genauigkeit vorgenommen werden konnte. Be-

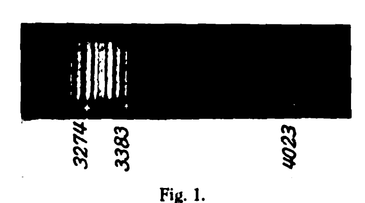


Fig. 1.

Tabelle 3. Resonanzlinien des Silberjodids [1]).

λ_{vac}	ν_{vac}	$\Delta\nu$	λ_{vac}	ν_{vac}	$\Delta\nu$
3210,5	31 148	205	3363,2	29 734	
3231,7	30 943	204	—	—	2. 195
3253,2	30 739	204	3407,8	29 344	186
3274,9	30 535	201	3429,6	29 158	198
3296,6	30 334	202	3453,0	28 960	197
3318,7	30 132	201	3476,7	28 763	191
3341,0	29 931	197	3499,9	28 572	

rechnet man aus dieser die Dissoziationsarbeit des Silberjodidmoleküls im Grundzustand, so erhält man für den Bandenzug, der mit dem Spektrographen aufgenommen wurde, einen Betrag, der zwischen 40 000 und 70 000 cal liegt, während die Gitteraufnahme einen Wert von 54 000 cal ergibt. Da der thermisch bestimmte Wert für die Dissoziationsarbeit 47 000 cal beträgt, so sieht man, daß die Übereinstimmung befriedigend ist. Die Genauigkeit dieser optisch bestimmten Dissoziationsarbeit wird man in

[1]) Die eine der Linien fiel mit einer Normalen zusammen und mußte daher bei der Messung ausgelassen werden.

diesem Falle recht gering veranschlagen dürfen, aber selbst wenn man Fehler von ± 20 000 cal zuließe, was sicherlich sehr reichlich gerechnet ist, so würde trotzdem aus dem Resultat der Extrapolation sich eindeutig ergeben, daß im Grundzustand des Moleküls nicht Ionen gegeneinander schwingen, sondern die Kerne der Atomverbindung. Die Dissoziationsarbeit in Ionen läßt sich berechnen. Sie ist gleich der Dissoziationsarbeit in Atome, vermehrt um die Ionisierungsarbeit des Silberatoms und vermindert um die Elektronenaffinität des Jodatoms. Das würde in unserem Falle bedeuten, daß sie etwa 140 000 cal beträgt. Es kann sich also hier unmöglich um diesen Dissoziationsprozeß handeln.

Es mag nach den mit Silberjodidmolekülen gemachten Erfahrungen nunmehr auch erlaubt sein, einige Bemerkungen über die Bindungsart des Jodwasserstoffs zu machen, wobei versucht werden soll, aus den Beobachtungen von Bonhoeffer und Steiner[1]) nunmehr einige Schlüsse mit größerer Bestimmtheit zu ziehen, als es die Autoren damals selbst tun konnten. Bonhoeffer und Steiner beobachteten im Jodwasserstoff ein gleichmäßig verlaufendes kontinuierliches Absorptionsspektrum. Die langwellige Grenze ist bei etwa 3200 Å[2]). Die Autoren vermuten, daß dieses Kontinuum einem Dissoziationsprozeß des Wasserstoffs in einem Elementarakt entspricht und diskutieren alle Möglichkeiten der Verwendung der Überschußenergie. Wir möchten uns dafür entscheiden, daß sie größtenteils zur Anregung des $2\,P_1$-Zustandes des Jodatoms verbraucht wird. Aus der langwelligen Grenze des Absorptionsspektrums ergibt sich ein Energiebetrag von 88 000 cal. Aus der Summe der Dissoziationsarbeit des Jodwasserstoffs plus der Anregungsarbeit des $2\,P_1$-Zustandes des Jodatoms erhält man $69\,000 + 21\,000 = 90\,000$ cal. Diese Zahlen stimmen sehr gut überein. Ferner ist wichtig, daß nur ein einziges Kontinuum ohne mehrere Maxima in dem Gebiet bis 2000 Å von den Autoren beobachtet wurde. Beide Kriterien zusammen sprechen dafür, daß auch Jodwasserstoff eine Atomverbindung ist[3]).

Zum Schluß möchten wir uns der Frage zuwenden, wie der Nachweis, daß Silberjodid in Gasform eine Atomverbindung ist, mit der elektrolytischen Leitung des Silberjodids in festem und flüssigem Zustand in Einklang zu bringen ist. Das Silberjodid kristallisiert im Wurzittyp.

---

[1]) K. F. Bonhoeffer und W. Steiner, ZS. f. phys. Chem. **122**, 287, 1926.
[2]) A. Coehn und K. Stuckhardt, ZS. f. phys. Chem. **91**, 722, 1916.
[3]) In einer Diskussion machte uns Herr Bonhoeffer freundlichst darauf aufmerksam, daß man aus den Absorptionsspektren von HBr und HCl für diese Verbindungen zu dem gleichen Schluß kommt.



Grimm und Sommerfeld [1]) haben Gründe für die Auffassung erbracht, daß Substanzen, die in diesem Typus kristallisieren, ein Atomgitter besäßen. Es scheint jedoch nach dieser Auffassung schwierig zu sein zu verstehen, daß Silberjodid in festem Zustand eine starke elektrolytische Leitung besitzt [2]). Über das Leitvermögen der Schmelze von Silberjodid und anderer Salze der Nebenreihen im periodischen System sind interessante Zusammenstellungen von Beobachtungen von Biltz und Klemm [3]) publiziert worden. Aus diesen ergibt sich, daß der Temperaturkoeffizient des Leitvermögens der Schmelze beim Silberjodid positiv, aber anomal klein ist, während er bei ähnlichen Substanzen sogar negativ werden kann. Ferner beobachtet man beim Schmelzen in einigen Fällen statt einer der Beweglichkeitszunahme der Ionen entsprechenden Zunahme des Leitvermögens eine sprunghafte Abnahme desselben. Biltz und Klemm erklären diese Erscheinung durch eine Abnahme der Dissoziation mit wachsender Temperatur, die durch abnehmende Ordnung des Gitters erklärt wird. Schließlich zeigt sich bei Silberjodid wie auch bei anderen Salzen dieser Gruppe, daß sie mit wachsender Temperatur des festen Körpers bzw. in der Schmelze stark gefärbt sind, während sie bei tiefer Temperatur fast farblos sind. Diese Regel von Biltz ist für Salze mit abnorm kleinen positiven oder gar negativen Temperaturkoeffizienten ausnahmslos erfüllt. Stellen wir uns auf den Standpunkt, daß der betreffende Kristall bei tiefer Temperatur wirklich ein Ionengitter ist, während im gasförmigen Zustand der Moleküle die Atomverbindung die stabilste ist, so wird man zu der Anschauung geführt, daß mit wachsender Temperatur des Kristalls, d. h. mit zunehmender Ungeordnetheit des Gitters, die Energiedifferenz zwischen Ionengitter und Atomgitter immer mehr abnimmt. Man würde in leichter Abänderung der Vorstellung von Biltz und Klemm statt einer Abnahme des Dissoziationsgrades von Ionenmolekülen mit steigender Unordnung ein Gemisch von Ionenbindung und Atombindung bekommen, das naturgemäß beim Schmelzen sprungartig sein Gleichgewicht in Richtung der Atombindung verschieben würde. Die Abnahme der Energiedifferenz zwischen Ionenbindung und Atombindung, die sich mit steigender Temperatur bemerkbar macht, würde eine Erklärung für das Farbigwerden ergeben können, da der Elektronensprung von der Ionenbindung zur Atombindung in das sichtbare Spektral-

[1]) H. G. Grimm und A. Sommerfeld, ZS. f. Phys. **36**, 36, 1926.
[2]) Siehe jedoch Smekal, Phys. ZS. **26**, 707, 1925.
[3]) W. Biltz und W. Klemm, ZS. f. anorg. Chem. **152**, 267, 1926; W. Klemm, ebenda, S. 295.

gebiet rückt. Da im Gaszustand die Atombindung wiederum wesentlich stabiler ist als die Ionenbindung — der Übergang von der Atombindung zur Ionenbindung liegt wieder im Ultravioletten —, so würde es im Prinzip sogar einen Zustand der aufgelockerten Schmelze geben sollen, bei dem beide Bindungen gleich fest sind.

Wir möchten besonders betonen, daß diese letzten Betrachtungen einen hypothetischen Charakter tragen, besonders da es nach der Arbeit von Grimm und Sommerfeld ja als zweifelhaft zu gelten hat, ob Silberjodid in einem Ionengitter kristallisiert. Wir wollen daher zunächst Silberbromid und Silberchlorid in Gasform untersuchen, da diese im festen Zustand im Kochsalztyp kristallisieren und auch nach Sommerfeld und Grimm ein Ionengitter darstellen.

Der Notgemeinschaft Deutscher Wissenschaft haben wir für die Möglichkeit der Durchführung der Arbeit bestens zu danken.

Göttingen, Zweites Physikalisches Institut, März 1927.

Über den anschaulichen Inhalt der quantentheoretischen Kinematik und Mechanik.

Von **W. Heisenberg** in Kopenhagen.

Mit 2 Abbildungen. (Eingegangen am 23. März 1927.)

In der vorliegenden Arbeit werden zunächst exakte Definitionen der Worte: Ort, Geschwindigkeit, Energie usw. (z. B. des Elektrons) aufgestellt, die auch in der Quantenmechanik Gültigkeit behalten, und es wird gezeigt, daß kanonisch konjugierte Größen simultan nur mit einer charakteristischen Ungenauigkeit bestimmt werden können (§ 1). Diese Ungenauigkeit ist der eigentliche Grund für das Auftreten statistischer Zusammenhänge in der Quantenmechanik. Ihre mathematische Formulierung gelingt mittels der Dirac-Jordanschen Theorie (§ 2). Von den so gewonnenen Grundsätzen ausgehend wird gezeigt, wie die makroskopischen Vorgänge aus der Quantenmechanik heraus verstanden werden können (§ 3). Zur Erläuterung der Theorie werden einige besondere Gedankenexperimente diskutiert (§ 4).

Eine physikalische Theorie glauben wir dann anschaulich zu verstehen, wenn wir uns in allen einfachen Fällen die experimentellen Konsequenzen dieser Theorie qualitativ denken können, und wenn wir gleichzeitig erkannt haben, daß die Anwendung der Theorie niemals innere Widersprüche enthält. Zum Beispiel glauben wir die Einsteinsche Vorstellung vom geschlossenen dreidimensionalen Raum anschaulich zu verstehen, weil für uns die experimentellen Konsequenzen dieser Vorstellung widerspruchsfrei denkbar sind. Freilich widersprechen diese Konsequenzen unseren gewohnten anschaulichen Raum–Zeitbegriffen. Wir können uns aber davon überzeugen, daß die Möglichkeit der Anwendung dieser gewohnten Raum—Zeitbegriffe auf sehr große Räume weder aus unseren Denkgesetzen noch aus der Erfahrung gefolgert werden kann. Die anschauliche Deutung der Quantenmechanik ist bisher noch voll innerer Widersprüche, die sich im Kampf der Meinungen um Diskontinuums- und Kontinuumstheorie, Korpuskeln und Wellen auswirken. Schon daraus möchte man schließen, daß eine Deutung der Quantenmechanik mit den gewohnten kinematischen und mechanischen Begriffen jedenfalls nicht möglich ist. Die Quantenmechanik war ja gerade aus dem Versuch entstanden, mit jenen gewohnten kinematischen Begriffen zu brechen und an ihre Stelle Beziehungen zwischen konkreten experimentell gegebenen Zahlen zu setzen. Da dies gelungen scheint, wird andererseits das mathematische Schema der Quantenmechanik auch keiner Revision bedürfen. Ebensowenig wird eine Revision der Raum—Zeitgeometrie für kleine Räume und Zeiten notwendig sein, da wir durch Wahl hinreichend schwerer Massen die quantenmechanischen Gesetze den

klassischen beliebig annähern können, auch wenn es sich um noch so kleine Räume und Zeiten handelt. Aber daß eine Revision der kinematischen und mechanischen Begriffe notwendig ist, scheint aus den Grundgleichungen der Quantenmechanik unmittelbar zu folgen. Wenn eine bestimmte Masse m gegeben ist, hat es in unserer gewohnten Anschauung einen einfach verständlichen Sinn, vom Ort und der Geschwindigkeit des Schwerpunkts dieser Masse m zu sprechen. In der Quantenmechanik aber soll eine Relation $pq - qp = \frac{h}{2\pi i}$ zwischen Masse, Ort und Geschwindigkeit bestehen. Wir haben also guten Grund, gegen die kritiklose Anwendung jener Worte „Ort" und „Geschwindigkeit" Verdacht zu schöpfen. Wenn man zugibt, daß für Vorgänge in sehr kleinen Räumen und Zeiten Diskontinuitäten irgendwie typisch sind, so ist ein Versagen eben der Begriffe „Ort" und „Geschwindigkeit" sogar unmittelbar

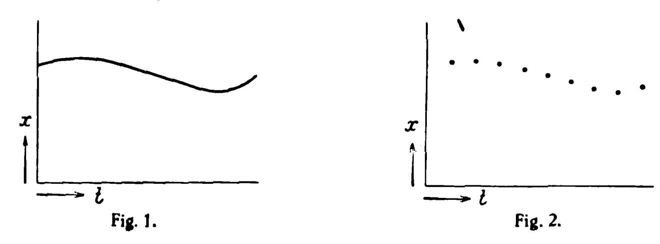


Fig. 1. Fig. 2.

plausibel: Denkt man z. B. an die eindimensionale Bewegung eines Massenpunktes, so wird man in einer Kontinuumstheorie eine Bahnkurve $x(t)$ für die Bahn des Teilchens (genauer: dessen Schwerpunktes) zeichnen können (Fig. 1), die Tangente gibt jeweils die Geschwindigkeit. In einer Diskontinuumstheorie dagegen wird etwa an Stelle dieser Kurve eine Reihe von Punkten endlichen Abstandes treten (Fig. 2). In diesem Falle ist es offenbar sinnlos, von der Geschwindigkeit an einem bestimmten Orte zu sprechen, weil ja die Geschwindigkeit erst durch zwei Orte definiert werden kann und weil folglich umgekehrt zu jedem Punkt je zwei verschiedene Geschwindigkeiten gehören.

Es entsteht daher die Frage, ob es nicht durch eine genauere Analyse jener kinematischen und mechanischen Begriffe möglich sei, die bis jetzt in der anschaulichen Deutung der Quantenmechanik bestehenden Widersprüche aufzuklären und zu einem anschaulichen Verständnis der quantenmechanischen Relationen zu kommen [1]).

[1]) Die vorliegende Arbeit ist aus Bestrebungen und Wünschen entstanden, denen schon viel früher, vor dem Entstehen der Quantenmechanik, andere Forscher deutlichen Ausdruck gegeben haben. Ich erinnere hier besonders an Bohrs Ar-

§ 1. Die Begriffe: Ort, Bahn, Geschwindigkeit, Energie. Um das quantenmechanische Verhalten irgend eines Gegenstandes verfolgen zu können, muß man die Masse dieses Gegenstandes und die Wechselwirkungskräfte mit irgendwelchen Feldern und anderen Gegenständen kennen. Nur dann kann die Hamiltonsche Funktion des quantenmechanischen Systems aufgestellt werden. [Die folgenden Überlegungen sollen sich im allgemeinen auf die nichtrelativistische Quantenmechanik beziehen, da die Gesetze der quantentheoretischen Elektrodynamik noch sehr unvollständig bekannt sind][1]. Über die „Gestalt" des Gegenstandes ist irgendwelche weitere Aussage unnötig, am zweckmäßigsten bezeichnet man die Gesamtheit jener Wechselwirkungskräfte mit dem Worte Gestalt.

Wenn man sich darüber klar werden will, was unter dem Worte „Ort des Gegenstandes", z. B. des Elektrons (relativ zu einem gegebenen Bezugssystem), zu verstehen sei, so muß man bestimmte Experimente angeben, mit deren Hilfe man den „Ort des Elektrons" zu messen gedenkt; anders hat dieses Wort keinen Sinn. An solchen Experimenten, die im Prinzip den „Ort des Elektrons" sogar beliebig genau zu bestimmen gestatten, ist kein Mangel, z. B.: Man beleuchte das Elektron und betrachte es unter einem Mikroskop. Die höchste erreichbare Genauigkeit der Ortsbestimmung ist hier im wesentlichen durch die Wellenlänge des benutzten Lichtes gegeben. Man wird aber im Prinzip etwa ein Γ-Strahl-Mikroskop bauen und mit diesem die Ortsbestimmung so genau durchführen können, wie man will. Es ist indessen bei dieser Bestimmung ein Nebenumstand wesentlich: der Comptoneffekt. Jede Beobachtung des vom Elektron kommenden Streulichtes setzt einen lichtelektrischen Effekt (im Auge, auf der photographischen Platte, in der Photozelle) voraus, kann also auch so gedeutet werden, daß ein Lichtquant das Elektron trifft, an diesem reflektiert oder abgebeugt wird und dann durch die Linsen des Mikro-

---

beiten über die Grundpostulate der Quantentheorie (z. B. ZS. f. Phys. **13**, 117, 1923) und Einsteins Diskussionen über den Zusammenhang zwischen Wellenfeld und Lichtquanten. Am klarsten sind in neuester Zeit die hier besprochenen Probleme diskutiert und die auftretenden Fragen teilweise beantwortet worden von W. Pauli (Quantentheorie, Handb. d. Phys., Bd. XXIII, weiterhin als l. c. zitiert); durch die Quantenmechanik hat sich an der Formulierung dieser Probleme durch Pauli nur wenig geändert. Es ist mir auch eine besondere Freude, an dieser Stelle Herrn W. Pauli für die vielfache Anregung zu danken, die ich aus gemeinsamen mündlichen und schriftlichen Diskussionen empfangen habe, und die zu der vorliegenden Arbeit wesentlich beigetragen hat.

[1] In jüngster Zeit sind jedoch auf diesem Gebiet große Fortschritte erzielt worden durch Arbeiten von P. Dirac [Proc. Roy. Soc. (A) **114**, 243, 1927 und später erscheinende Untersuchungen].

skops nochmal abgelenkt den Photoeffekt auslöst. Im Augenblick der Ortsbestimmung, also dem Augenblick, in dem das Lichtquant vom Elektron abgebeugt wird, verändert das Elektron seinen Impuls unstetig. Diese Änderung ist um so größer, je kleiner die Wellenlänge des benutzten Lichtes, d. h. je genauer die Ortsbestimmung ist. In dem Moment, in dem der Ort des Elektrons bekannt ist, kann daher sein Impuls nur bis auf Größen, die jener unstetigen Änderung entsprechen, bekannt sein; also je genauer der Ort bestimmt ist, desto ungenauer ist der Impuls bekannt und umgekehrt; hierin erblicken wir eine direkte anschauliche Erläuterung der Relation $\mathbf{pq} - \mathbf{qp} = \frac{h}{2\pi i}$. Sei q_1 die Genauigkeit, mit der der Wert q bekannt ist (q_1 ist etwa der mittlere Fehler von q), also hier die Wellenlänge des Lichtes, p_1 die Genauigkeit, mit der der Wert p bestimmbar ist, also hier die unstetige Änderung von p beim Comptoneffekt, so stehen nach elementaren Formeln des Comptoneffekts p_1 und q_1 in der Beziehung

$$p_1 q_1 \sim h. \tag{1}$$

Daß diese Beziehung (1) in direkter mathematischer Verbindung mit der Vertauschungsrelation $\mathbf{pq} - \mathbf{qp} = \frac{h}{2\pi i}$ steht, wird später gezeigt werden. Hier sei darauf hingewiesen, daß Gleichung (1) der präzise Ausdruck für die Tatsachen ist, die man früher durch Einteilung des Phasenraumes in Zellen der Größe h zu beschreiben suchte.

Zur Bestimmung des Elektronenortes kann man auch andere Experimente, z. B. Stoßversuche vornehmen. Eine genaue Messung des Ortes erfordert Stöße mit sehr schnellen Partikeln, da bei langsamen Elektronen die Beugungserscheinungen, die nach Einstein eine Folge der de Broglie-Wellen sind (siehe z. B. Ramsauereffekt) eine genaue Bestimmung des Ortes verhindern. Bei einer genauen Ortsmessung ändert sich der Impuls des Elektrons also wieder unstetig und eine einfache Abschätzung der Genauigkeiten mit den Formeln der de Broglieschen Wellen gibt wieder die Relation (1).

Durch diese Diskussion scheint der Begriff „Ort des Elektrons“ klar genug definiert und es sei nur noch ein Wort über die „Größe“ des Elektrons hinzugefügt. Wenn zwei sehr schnelle Teilchen im sehr kurzen Zeitintervall Δt hintereinander das Elektron treffen, so liegen die durch die beiden Teilchen definierten Orte des Elektrons einander sehr nahe in einem Abstand Δl. Aus den Gesetzen, die bei α-Strahlen beobachtet sind, schließen wir, daß sich Δl bis auf Größen der Ordnung 10^{-12} cm

herabdrücken läßt, wenn nur Δt hinreichend klein und die Teilchen hinreichend schnell gewählt werden. Diesen Sinn hat es, wenn wir sagen, das Elektron sei eine Korpuskel, deren Radius nicht größer als 10^{-12} cm ist.

Gehen wir nun über zum Begriff „Bahn des Elektrons". Unter Bahn verstehen wir eine Reihe von Raumpunkten (in einem gegebenen Bezugssystem), die das Elektron als „Orte" nacheinander annimmt. Da wir schon wissen, was unter „Ort zu einer bestimmten Zeit" zu verstehen sei, treten hier keine neuen Schwierigkeiten auf. Trotzdem ist leicht einzusehen, daß z. B. der oft gebrauchte Ausdruck: die „1 *S*-Bahn des Elektrons im Wasserstoffatom" von unserem Gesichtspunkt aus keinen Sinn hat. Um diese 1 *S*-„Bahn" zu messen, müßte nämlich das Atom mit Licht beleuchtet werden, dessen Wellenlänge jedenfalls erheblich kürzer als 10^{-8} cm ist. Von solchem Licht aber genügt ein einziges Lichtquant, um das Elektron völlig aus seiner „Bahn" zu werfen (weshalb von einer solchen Bahn immer nur ein einziger Raumpunkt definiert werden kann), das Wort „Bahn" hat hier also keinen vernünftigen Sinn. Dies kann ohne Kenntnis der neueren Theorien schon einfach aus den experimentellen Möglichkeiten gefolgert werden.

Dagegen kann die gedachte Ortsmessung an vielen Atomen im 1 *S*-Zustand ausgeführt werden. (Atome in einem gegebenen „stationären" Zustand lassen sich z. B. durch den Stern-Gerlachversuch im Prinzip isolieren.) Es muß also für einen bestimmten Zustand z. B. 1 *S* des Atoms eine Wahrscheinlichkeitsfunktion für die Orte des Elektrons geben, die dem Mittelwert der klassischen Bahn über alle Phasen entspricht und die durch Messungen beliebig genau feststellbar ist. Nach Born[1]) ist diese Funktion durch $\psi_{1S}(q)\,\overline{\psi}_{1S}(q)$ gegeben, wenn $\psi_{1S}(q)$ die zum Zustand 1 *S* gehörige Schrödingersche Wellenfunktion bedeutet. Mit Dirac[1]) und Jordan[1]) möchte ich im Hinblick auf spätere Ver-

---

[1]) Die statistische Bedeutung der de Broglie-Wellen wurde zuerst formuliert von A. Einstein (Sitzungsber. d. preuß. Akad. d. Wiss. 1925, S. 3). Dieses statistische Element in der Quantenmechanik spielt dann eine wesentliche Rolle bei M. Born, W. Heisenberg und P. Jordan, Quantenmechanik II (ZS. f. Phys. **35**, 557, 1926), bes. Kap. 4, § 3, und P. Jordan (ZS. f. Phys. **37**, 376, 1926); es wird in einer grundlegenden Arbeit von M. Born (ZS. f. Phys. **38**, 803, 1926) mathematisch analysiert und zur Deutung der Stoßphänomene benutzt. Die Begründung des Wahrscheinlichkeitsansatzes aus der Transformationstheorie der Matrizen findet sich in den Arbeiten: W. Heisenberg (ZS. f. Phys. **40**, 501, 1926), P. Jordan (ebenda **40**, 661, 1926), W. Pauli (Anm. in ZS. f. Phys. **41**, 81, 1927), P. Dirac (Proc. Roy. Soc. (A) **113**, 621, 1926), P. Jordan (ZS. f. Phys. **40**, 809, 1926). Allgemein ist die statistische Seite der Quantenmechanik diskutiert bei P. Jordan (Naturwiss. **15**, 105, 1927) und M. Born (Naturwiss. **15**, 238, 1927).

allgemeinerungen sagen: Die Wahrscheinlichkeit ist gegeben durch $S(1\,S, q)\,\overline{S}(1\,S, q)$, wo $S(1\,S, q)$ diejenige Kolonne der Transformationsmatrix $S(E, q)$ von E nach q bedeutet, die zu $E = E_{1S}$ gehört (E = Energie).

Darin, daß in der Quantentheorie zu einem bestimmten Zustand, z. B. 1 S, nur die Wahrscheinlichkeitsfunktion des Elektronenortes angegeben werden kann, mag man mit Born und Jordan einen charakteristisch statistischen Zug der Quantentheorie im Gegensatz zur klassischen Theorie erblicken. Man kann aber, wenn man will, mit Dirac auch sagen, daß die Statistik durch unsere Experimente hereingebracht sei. Denn offenbar wäre auch in der klassischen Theorie nur die Wahrscheinlichkeit eines bestimmten Elektronenortes angebbar, solange wir die Phasen des Atoms nicht kennen. Der Unterschied zwischen klassischer und Quantenmechanik besteht vielmehr darin: Klassisch können wir uns durch vorausgehende Experimente immer die Phase bestimmt denken. In Wirklichkeit ist dies aber unmöglich, weil jedes Experiment zur Bestimmung der Phase das Atom zerstört bzw. verändert. In einem bestimmten stationären „Zustand" des Atoms sind die Phasen prinzipiell unbestimmt, was man als direkte Erläuterung der bekannten Gleichungen

$$\mathbf{E}\mathbf{t} - \mathbf{t}\mathbf{E} = \frac{h}{2\pi i} \quad \text{oder} \quad \mathbf{J}\mathbf{w} - \mathbf{w}\mathbf{J} = \frac{h}{2\pi i}$$

ansehen kann. ($\mathbf{J}$ = Wirkungsvariable, $\mathbf{w}$ = Winkelvariable.)

Das Wort „Geschwindigkeit" eines Gegenstandes läßt sich durch Messungen leicht definieren, wenn es sich um kräftefreie Bewegungen handelt. Man kann z. B. den Gegenstand mit rotem Licht beleuchten und durch den Dopplereffekt des gestreuten Lichtes die Geschwindigkeit des Teilchens ermitteln. Die Bestimmung der Geschwindigkeit wird um so genauer, je langwelliger das benutzte Licht ist, da dann die Geschwindigkeitsänderung des Teilchens pro Lichtquant durch Comptoneffekt um so geringer wird. Die Ortsbestimmung wird entsprechend ungenau, wie es der Gleichung (1) entspricht. Wenn die Geschwindigkeit des Elektrons im Atom in einem bestimmten Augenblick gemessen werden soll, so wird man etwa in diesem Augenblick die Kernladung und die Kräfte von den übrigen Elektronen plötzlich verschwinden lassen, so daß die Bewegung von da ab kräftefrei erfolgt, und wird dann die oben angegebene Bestimmung durchführen. Wieder kann man sich, wie oben, leicht überzeugen, daß eine Funktion $p(t)$ für einen gegebenen Zustand eines Atoms, z. B. 1 S, nicht definiert werden kann. Dagegen gibt es

wieder eine Wahrscheinlichkeitsfunktion von $\boldsymbol{p}$ in diesem Zustand, die nach Dirac und Jordan den Wert $S(1\,S, \boldsymbol{p})\,\overline{S}(1\,S, \boldsymbol{p})$ hat. $S(1\,S, \boldsymbol{p})$ bedeutet wieder diejenige Kolonne der Transformationsmatrix $S(E, \boldsymbol{p})$ von $\boldsymbol{E}$ nach $\boldsymbol{p}$, die zu $E = E_{1S}$ gehört.

Schließlich sei noch auf die Experimente hingewiesen, welche gestatten, die Energie oder die Werte der Wirkungsvariablen J zu messen; solche Experimente sind besonders wichtig, da wir nur mit ihrer Hilfe definieren können, was wir meinen, wenn wir von der diskontinuierlichen Änderung der Energie und der J sprechen. Die Franck-Hertzschen Stoßversuche gestatten, die Energiemessung der Atome wegen der Gültigkeit des Energiesatzes in der Quantentheorie zurückzuführen auf die Energiemessung geradlinig sich bewegender Elektronen. Diese Messung läßt sich im Prinzip beliebig genau durchführen, wenn man nur auf die gleichzeitige Bestimmung des Elektronenortes, d. h. der Phase verzichtet (vgl. oben die Bestimmung von p), der Relation $\boldsymbol{E}\boldsymbol{t} - \boldsymbol{t}\boldsymbol{E} = \frac{h}{2\pi i}$ entsprechend. Der Stern-Gerlachversuch gestattet die Bestimmung des magnetischen oder eines mittleren elektrischen Moments des Atoms, also die Messung von Größen, die allein von den Wirkungsvariablen J abhängen. Die Phasen bleiben prinzipiell unbestimmt. Ebensowenig wie es sinnvoll ist, von der Frequenz einer Lichtwelle in einem bestimmten Augenblick zu sprechen, kann von der Energie eines Atoms in einem bestimmten Moment gesprochen werden. Dem entspricht im Stern-Gerlachversuch der Umstand, daß die Genauigkeit der Energiemessung um so geringer wird, je kürzer die Zeitspanne ist, in der die Atome unter dem Einfluß der ablenkenden Kraft stehen [1]). Eine obere Grenze für die ablenkende Kraft ist nämlich dadurch gegeben, daß die potentielle Energie jener ablenkenden Kraft innerhalb des Strahlenbündels nur um Beträge variieren darf, die erheblich kleiner sind als die Energiedifferenzen der stationären Zustände, wenn eine Bestimmung der Energie der stationären Zustände möglich sein soll. Sei E_1 ein Energiebetrag, der dieser Bedingung genügt (E_1 gibt zugleich die Genauigkeit jener Energiemessung an), so ist also E_1/d der Höchstwert der ablenkenden Kraft, wenn d die Breite des Strahlenbündels (meßbar durch die Weite der benutzten Blende) bedeutet. Die Winkelablenkung des Atomstrahls ist dann $\frac{E_1 t_1}{d p}$, wo t_1 die Zeitspanne bezeichnet, in der die Atome unter Einfluß der ablenkenden

[1]) Vgl. hierzu W. Pauli, l. c. S. 61.

Kraft stehen, p den Impuls der Atome in der Strahlrichtung. Diese Ablenkung muß mindestens gleicher Größenordnung sein wie die natürliche durch Beugung an der Blende hervorgebrachte Verbreiterung des Strahls, damit eine Messung möglich sei. Die Winkelablenkung durch Beugung ist etwa λ/d, wenn λ die de Brogliesche Wellenlänge bezeichnet, also

$$\frac{\lambda}{d} \sim \frac{E_1 t_1}{d p} \quad \text{oder da} \quad \lambda = \frac{h}{p},$$

$$E_1 t_1 \sim h. \tag{2}$$

Diese Gleichung entspricht der Gleichung (1) und zeigt, wie eine genaue Energiebestimmung nur durch eine entsprechende Ungenauigkeit in der Zeit erreicht werden kann.

§ 2. Die Dirac-Jordansche Theorie. Die Resultate des vorhergehenden Abschnitts möchte man zusammenfassen und verallgemeinern in dieser Behauptung: Alle Begriffe, die in der klassischen Theorie zur Beschreibung eines mechanischen Systems verwendet werden, lassen sich auch für atomare Vorgänge analog den klassischen Begriffen exakt definieren. Die Experimente, die solcher Definition dienen, tragen aber rein erfahrungsgemäß eine Unbestimmtheit in sich, wenn wir von ihnen die simultane Bestimmung zweier kanonisch konjugierten Größen verlangen. Der Grad dieser Unbestimmtheit ist durch die (auf irgendwelche kanonisch konjugierten Größen erweiterte) Relation (1) gegeben. Es liegt nahe, hier die Quantentheorie mit der speziellen Relativitätstheorie zu vergleichen. Nach der Relativitätstheorie läßt sich das Wort „gleichzeitig“ nicht anders definieren, als durch Experimente, in welche die Ausbreitungsgeschwindigkeit des Lichts wesentlich eingeht. Gäbe es eine „schärfere“ Definition der Gleichzeitigkeit, also z. B. Signale, die sich unendlich schnell fortpflanzen, so wäre die Relativitätstheorie unmöglich. Weil es solche Signale aber nicht gibt, weil vielmehr in der Definition der Gleichzeitigkeit schon die Lichtgeschwindigkeit vorkommt, ist Raum geschaffen für das Postulat der konstanten Lichtgeschwindigkeit, deshalb steht dieses Postulat mit dem sinngemäßen Gebrauch der Wörter „Ort, Geschwindigkeit, Zeit“ nicht in Widerspruch. Ähnlich steht es mit der Definition der Begriffe: „Elektronenort, Geschwindigkeit“ in der Quantentheorie. Alle Experimente, die wir zur Definition dieser Worte verwenden können, enthalten notwendig die durch Gleichung (1) angegebene Ungenauigkeit, wenn sie auch den einzelnen Begriff p, q exakt zu definieren gestatten. Gäbe es Experimente, die gleichzeitig eine „schärfere“ Bestimmung von p und q



ermöglichen, als es der Gleichung (1) entspricht, so wäre die Quantenmechanik unmöglich. Diese Ungenauigkeit, die durch Gleichung (1) festgelegt ist, schafft also erst Raum für die Gültigkeit der Beziehungen, die in den quantenmechanischen Vertauschungsrelationen

$$pq - qp = \frac{h}{2\pi i}$$

ihren prägnanten Ausdruck finden; sie ermöglicht diese Gleichung, ohne daß der physikalische Sinn der Größen p und q geändert werden müßte.

Für diejenigen physikalischen Phänomene, deren quantentheoretische Formulierung noch unbekannt ist (z. B. die Elektrodynamik), bedeutet Gleichung (1) eine Forderung, die zum Auffinden der neuen Gesetze nützlich sein mag. Für die Quantenmechanik läßt sich Gleichung (1) durch eine geringfügige Verallgemeinerung aus der Dirac-Jordanschen Formulierung herleiten. Wenn wir für den bestimmten Wert η irgend eines Parameters den Ort q des Elektrons zu q' bestimmen mit einer Genauigkeit q_1, so können wir dieses Faktum durch eine Wahrscheinlichkeitsamplitude $S(\eta, q)$ zum Ausdruck bringen, die nur in einem Gebiet der ungefähren Größe q_1 um q' von Null merklich verschieden ist. Insbesondere kann man z. B. setzen

$$S(\eta, q) \operatorname{prop} e^{-\frac{(q-q')^2}{2 q_1^2} - \frac{2\pi i}{h} p'(q-q')}, \text{ also } S\bar{S} \operatorname{prop} e^{-\frac{(q-q')^2}{q_1^2}}. \tag{3}$$

Dann gilt für die zu p gehörige Wahrscheinlichkeitsamplitude

$$S(\eta, p) = \int S(\eta, q)\, S(q, p)\, dq. \tag{4}$$

Für $S(q, p)$ kann nach Jordan gesetzt werden

$$S(q, p) = e^{\frac{2\pi i p q}{h}}. \tag{5}$$

Dann wird nach (4) $S(\eta, p)$ nur für Werte von p, für welche $\frac{2\pi(p-p')q_1}{h}$ nicht wesentlich größer als 1 ist, merklich von Null verschieden sein. Insbesondere gilt im Falle (3):

$$S(\eta, p) \operatorname{prop} \int e^{\frac{2\pi i (p-p') q}{h} - \frac{(q'-q)^2}{2 q_1^2}}\, dq,$$

d. h.

$$S(\eta, p) \operatorname{prop} e^{-\frac{(p-p')^2}{2 p_1^2} + \frac{2\pi i}{h} q'(p-p')}, \text{ also } S\bar{S} \operatorname{prop} e^{-\frac{(p-p')^2}{p_1^2}},$$

wo

$$p_1 q_1 = \frac{h}{2\pi}. \tag{6}$$

Die Annahme (3) für $S(\eta, q)$ entspricht also dem experimentellen Faktum, daß der Wert p' für p, der Wert q' für q [mit der Genauigkeitsbeschränkung (6)] gemessen wurde.

Rein mathematisch ist für die Dirac-Jordansche Formulierung der Quantenmechanik charakteristisch, daß die Relationen zwischen $\boldsymbol{p}, \boldsymbol{q}, \boldsymbol{E}$ usw. als Gleichungen zwischen sehr allgemeinen Matrizen geschrieben werden können, derart, daß irgend eine vorgegebene quantentheoretische Größe als Diagonalmatrix erscheint. Die Möglichkeit einer solchen Schreibweise leuchtet ein, wenn man sich die Matrizen anschaulich als Tensoren (z. B. Trägheitsmomente) in mehrdimensionalen Räumen deutet, zwischen denen mathematische Beziehungen bestehen. Man kann die Achsen des Koordinatensystems, in dem man diese mathematischen Beziehungen ausdrückt, immer in die Hauptachsen eines dieser Tensoren legen. Schließlich kann man die mathematische Beziehung zwischen zwei Tensoren A und B auch immer durch die Transformationsformeln charakterisieren, die ein nach den Hauptachsen von A orientiertes Koordinatensystem in ein anderes überführen, das nach den Hauptachsen von B orientiert ist. Die letztere Formulierung entspricht der Schrödingerschen Theorie. Als die eigentlich „invariante", von allen Koordinatensystemen unabhängige Formulierung der Quantenmechanik wird man dagegen die Diracsche Schreibweise der q-Zahlen ansehen. Wenn wir aus jenem mathematischen Schema physikalische Resultate ableiten wollen, so müssen wir den quantentheoretischen Größen, also den Matrizen (oder „Tensoren" im mehrdimensionalen Raum) Zahlen zuordnen. Dies ist so zu verstehen, daß in jenem mehrdimensionalen Raum eine bestimmte Richtung willkürlich vorgegeben wird (nämlich durch die Art des angestellten Experiments festgesetzt wird) und gefragt wird, welches der „Wert" der Matrix (z. B. in jenem Bilde der Wert des Trägheitsmoments) in dieser vorgegebenen Richtung sei. Diese Frage hat nur dann einen eindeutigen Sinn, wenn die vorgegebene Richtung mit der Richtung einer der Hauptachsen jener Matrix zusammenfällt; in diesem Falle gibt es eine exakte Antwort auf die gestellte Frage. Aber auch, wenn die vorgegebene Richtung nur wenig abweicht von der einer der Hauptachsen der Matrix, so kann man noch mit einer gewissen durch die relative Neigung gegebenen Ungenauigkeit, mit einem gewissen wahrscheinlichen Fehler von dem „Wert" der Matrix in der vorgegebenen Richtung sprechen. Man kann also sagen: Jeder quantentheoretischen Größe oder Matrix läßt sich eine Zahl, die ihren „Wert" angibt, mit einem bestimmten wahrscheinlichen Fehler zuordnen; der wahrscheinliche Fehler hängt vom

Koordinatensystem ab; für jede quantentheoretische Größe gibt es je ein Koordinatensystem, in dem der wahrscheinliche Fehler für diese Größe verschwindet. Ein bestimmtes Experiment kann also niemals über alle quantentheoretischen Größen genaue Auskunft geben, vielmehr teilt es in einer für das Experiment charakteristischen Weise die physikalischen Größen in „bekannte" und „unbekannte" (oder: mehr und weniger genau bekannte Größen) ein. Die Resultate zweier Experimente lassen sich nur dann exakt auseinander herleiten, wenn die beiden Experimente die physikalischen Größen in gleicher Weise in „bekannte" und „unbekannte" einteilen (d. h. wenn die Tensoren in jenem mehrfach zur Veranschaulichung gebrauchten mehrdimensionalen Raum in beiden Experimenten von der gleichen Richtung aus „angesehen" werden). Bewirken zwei Experimente verschiedene Einteilungen in „Bekanntes" und „Unbekanntes", so läßt sich der Zusammenhang der Resultate jener Experimente füglich nur statistisch angeben.

Zur genaueren Diskussion dieses statistischen Zusammenhangs sei ein Gedankenexperiment vorgenommen. Ein Stern-Gerlachscher Atomstrahl werde zunächst durch ein Feld F_1 geschickt, das so stark inhomogen in der Strahlrichtung ist, daß es merklich viele Übergänge durch „Schüttelwirkung" hervorruft. Dann laufe der Atomstrahl eine Weile frei, in einem bestimmten Abstand von F_1 aber beginne ein zweites Feld F_2, ähnlich inhomogen wie F_1. Zwischen F_1 und F_2 und hinter F_2 sei es möglich, die Anzahl der Atome in den verschiedenen stationären Zuständen durch ein eventuell angelegtes Magnetfeld zu messen. Die Strahlungskräfte der Atome seien Null gesetzt. Wenn wir wissen, daß ein Atom im Zustand der Energie E_n war, bevor es F_1 passierte, so können wir dieses experimentelle Faktum dadurch zum Ausdruck bringen, daß wir dem Atom eine Wellenfunktion — z. B. im p-Raum — mit der bestimmten Energie E_n und der unbestimmten Phase β_n

$$S(E_n, p) = \psi(E_n, p)\, e^{-\frac{2\pi i E_n(\alpha+\beta_n)}{h}}$$

zuordnen. Nach dem Durchqueren des Feldes F_1 wird sich diese Funktion verwandelt haben in[1])

$$S(E_n, p) \xrightarrow{F_1} \sum_m c_{nm}\, \psi(E_m, p)\, e^{-\frac{2\pi i E_m(\alpha+\beta_m)}{h}}. \tag{7}$$

[1]) Vgl. P. Dirac, Proc. Roy. Soc. (A) **112**, 661, 1926 und M. Born, ZS. f. Phys. **40**, 167, 1926.

Hierin seien die β_m irgendwie willkürlich festgesetzt, so daß die c_{nm} durch F_1 eindeutig bestimmt sind. Die Matrix c_{nm} transformiert die Energiewerte vor dem Durchgang durch F_1 auf die nach dem Durchgang durch F_1. Führen wir hinter F_1 eine Bestimmung der stationären Zustände z. B. durch ein inhomogenes Magnetfeld aus, so werden wir mit einer Wahrscheinlichkeit $c_{nm}\bar{c}_{nm}$ finden, daß das Atom vom Zustand n in den Zustand m übergegangen ist. Wenn wir experimentell feststellen, daß das Atom eben in den Zustand m wirklich übergegangen sei, so werden wir ihm zur Berechnung alles Folgenden nicht die Funktion $\sum_m c_{nm} S_m$, sondern eben die Funktion S_m mit unbestimmter Phase zuzuordnen haben; durch die experimentelle Feststellung: „Zustand m" wählen wir aus der Fülle der verschiedenen Möglichkeiten (c_{nm}) eine bestimmte: m aus, zerstören aber gleichzeitig, wie nachher erläutert wird, alles, was an Phasenbeziehungen noch in den Größen c_{nm} enthalten war. Beim Durchgang des Atomstrahls durch F_2 wiederholt sich das gleiche wie bei F_1. Es seien d_{nm} die Koeffizienten der Transformationsmatrix, die die Energien vor F_2 auf die nach F_2 transformieren. Wenn zwischen F_1 und F_2 keine Bestimmung des Zustandes vorgenommen wird, so verwandelt sich die Eigenfunktion nach folgendem Schema:

$$S(E_n, p) \xrightarrow{F_1} \sum_m c_{nm} S(E_m, p) \xrightarrow{F_2} \sum_m \sum_l c_{nm} d_{ml} S(E_l, p). \qquad (8)$$

Es sei $\sum_m c_{nm} d_{ml} = e_{nl}$ gesetzt. Wird der stationäre Zustand des Atoms hinter F_2 festgestellt, so wird man mit einer Wahrscheinlichkeit $e_{nl}\bar{e}_{nl}$ den Zustand l finden. Wenn dagegen zwischen F_1 und F_2 die Feststellung: „Zustand m" gemacht wurde, so wird die Wahrscheinlichkeit für „l" hinter F_2 durch $d_{ml}\bar{d}_{ml}$ gegeben sein. Bei mehrfacher Wiederholung des ganzen Experiments (wobei jedesmal zwischen F_1 und F_2 der Zustand bestimmt werde) wird man also hinter F_2 den Zustand l mit der relativen Häufigkeit $Z_{nl} = \sum_m c_{nm}\bar{c}_{nm} d_{ml} \bar{d}_{ml}$ beobachten. Dieser Ausdruck stimmt nicht überein mit $e_{nl}\bar{e}_{nl}$. Jordan (l. c.) hat deswegen von einer „Interferenz der Wahrscheinlichkeiten" gesprochen. Dem möchte ich mich aber nicht anschließen. Denn die beiden Experimente, die zu $e_{nl}\bar{e}_{nl}$ bzw. Z_{nl} führen, sind ja physikalisch wirklich verschieden. In einem Falle erleidet das Atom zwischen F_1 und F_2 keine Störung, im anderen wird es durch die Apparate, die eine Feststellung des stationären Zustandes ermöglichen, gestört. Diese Apparate haben zur Folge, daß sich die „Phase" des Atoms um prinzipiell unkontrollier-

bare Beträge ändert, ebenso, wie sich bei einer Bestimmung des Elektronenortes der Impuls ändert (vgl. § 1). Das Magnetfeld zur Bestimmung des Zustandes zwischen F_1 und F_2 wird die Eigenwerte E verstimmen, bei der Beobachtung der Bahn des Atomstrahls werden (ich denke etwa an Wilsonaufnahmen) die Atome statistisch verschieden und unkontrollierbar gebremst usf. Dies hat zur Folge, daß die endgültige Transformationsmatrix e_{nl} (von den Energiewerten vor dem Eintreten in F_1 auf die nach dem Austreten aus F_2) nicht mehr durch $\sum_m c_{nm} d_{ml}$ gegeben ist, sondern jedes Glied der Summe hat noch einen unbekannten Phasenfaktor. Wir können also nur erwarten, daß der Mittelwert von $e_{nl} \bar{e}_{nl}$ über alle diese eventuellen Phasenänderungen gleich Z_{nl} ist. Eine einfache Rechnung ergibt, daß dies der Fall ist. — Wir können also nach gewissen statistischen Regeln von einem Experiment auf die möglichen Resultate eines anderen schließen. Das andere Experiment selbst wählt aus der Fülle der Möglichkeiten eine ganz bestimmte aus und beschränkt dadurch für alle späteren Experimente die Möglichkeiten. Eine solche Deutung der Gleichung für die Transformationsmatrix S oder der Schrödingerschen Wellengleichung ist nur deshalb möglich, weil die Summe von Lösungen wieder eine Lösung darstellt. Darin erblicken wir den tiefen Sinn der Linearität der Schrödingerschen Gleichungen; deswegen können sie nur als Gleichungen für Wellen im Phasenraum verstanden werden und deswegen möchten wir jeden Versuch, diese Gleichungen z. B. im relativistischen Falle (bei mehreren Elektronen) durch nichtlineare zu ersetzen, für aussichtslos halten.

§ 3. Der Übergang von der Mikro- zur Makromechanik. Durch die in den vorausgehenden Abschnitten durchgeführte Analyse der Worte „Elektronenort", „Geschwindigkeit", „Energie" usw. scheinen mir die Begriffe der quantentheoretischen Kinematik und Mechanik hinreichend geklärt, so daß ein anschauliches Verständnis auch der makroskopischen Vorgänge vom Standpunkt der Quantenmechanik aus möglich sein muß. Der Übergang von der Mikro- zur Makromechanik ist schon von Schrödinger[1]) behandelt worden, aber ich glaube nicht, daß die Schrödingersche Überlegung das Wesen des Problems trifft, und zwar aus folgenden Gründen: Nach Schrödinger soll in hohen Anregungszuständen eine Summe von Eigenschwingungen ein nicht allzu großes Wellenpaket ergeben können, das seinerseits unter periodischen Änderungen seiner Größe die periodischen Bewegungen des klassischen „Elektrons"

[1]) E. Schrödinger, Naturwiss. **14**, 664, 1926.

ausführt. Hiergegen ist folgendes einzuwenden: Wenn das Wellenpaket solche Eigenschaften hätte, wie sie hier beschrieben wurden, so wäre die vom Atom ausgesandte Strahlung in eine Fourierreihe entwickelbar, bei der die Frequenzen der Oberschwingungen ganzzahlige Vielfache einer Grundfrequenz sind. Die Frequenzen der vom Atom ausgesandten Spektrallinien sind aber nach der Quantenmechanik nie ganzzahlige Vielfache einer Grundfrequenz — ausgenommen den Spezialfall des harmonischen Oszillators. Schrödingers Überlegung ist also nur für den von ihm behandelten harmonischen Oszillator durchführbar, in allen anderen Fällen breitet sich im Laufe der Zeit ein Wellenpaket über den ganzen Raum in der Umgebung des Atoms aus. Je höher der Anregungszustand des Atoms ist, desto langsamer erfolgt jene Zerstreuung des Wellenpakets. Aber wenn man lange genug wartet, wird sie eintreten. Das oben angeführte Argument über die vom Atom ausgesandte Strahlung läßt sich zunächst gegen alle Versuche anwenden, die einen direkten Übergang der Quantenmechanik in die klassische für hohe Quantenzahlen erstreben. Man hat deshalb früher versucht, jenem Argument durch Hinweis auf die natürliche Strahlungsbreite der stationären Zustände zu entgehen; sicherlich zu Unrecht, denn erstens ist dieser Ausweg schon beim Wasserstoffatom wegen der geringen Strahlung in hohen Zuständen versperrt, zweitens muß der Übergang der Quantenmechanik in die klassische auch ohne Anleihe bei der Elektrodynamik verständlich sein. Auf diese bekannten Schwierigkeiten, die einer direkten Verbindung der Quantentheorie mit der klassischen im Wege stehen, hat schon früher Bohr[1]) mehrfach hingewiesen. Wir haben sie nur deswegen wieder so ausführlich erläutert, weil sie neuerdings in Vergessenheit zu geraten scheinen.

Ich glaube, daß man die Entstehung der klassischen „Bahn" prägnant so formulieren kann: Die „Bahn" entsteht erst dadurch, daß wir sie beobachten: Sei z. B. ein Atom im 1000. Anregungszustand gegeben. Die Bahndimensionen sind hier schon relativ groß, so daß es im Sinne von § 1 genügt, die Bestimmung des Elektronenortes mit verhältnismäßig langwelligem Licht vorzunehmen. Wenn die Bestimmung des Ortes nicht allzu ungenau sein soll, so wird der Comptonrückstoß zur Folge haben, daß das Atom sich nach dem Stoß in irgend einem Zustand zwischen, sagen wir, dem 950. und 1050. befindet; gleichzeitig kann der Impuls des Elektrons mit einer aus (1) bestimmbaren Genauigkeit aus dem Dopplereffekt geschlossen werden. Das so gegebene ex-

---

[1]) N. Bohr, Grundpostulate der Quantentheorie, l. c.

perimentelle Faktum kann man durch ein Wellenpaket — besser Wahrscheinlichkeitspaket — im q-Raum von einer durch die Wellenlänge des benutzten Lichtes gegebenen Größe, zusammengesetzt im wesentlichen aus Eigenfunktionen zwischen der 950. und der 1050. Eigenfunktion, und durch ein entsprechendes Paket im p-Raum charakterisieren. Nach einiger Zeit werde eine neue Ortsbestimmung mit der gleichen Genauigkeit ausgeführt. Ihr Resultat läßt sich nach § 2 nur statistisch angeben, als wahrscheinliche Orte kommen alle innerhalb des nun schon verbreiterten Wellenpakets mit berechenbarer Wahrscheinlichkeit in Betracht. Dies wäre in der klassischen Theorie keineswegs anders, denn auch in der klassischen Theorie wäre das Resultat der zweiten Ortsbestimmung wegen der Unsicherheit der ersten Bestimmung nur statistisch angebbar; auch die Systembahnen der klassischen Theorie würden sich ähnlich ausbreiten wie das Wellenpaket. Allerdings sind die statistischen Gesetze selbst in der Quantenmechanik und in der klassischen Theorie verschieden. Die zweite Ortsbestimmung wählt aus der Fülle der Möglichkeiten eine bestimmte „q“ aus und beschränkt für alle folgenden Bestimmungen die Möglichkeiten. Nach der zweiten Ortsbestimmung können die Resultate späterer Messungen nur berechnet werden, indem man dem Elektron wieder ein „kleineres“ Wellenpaket der Größe λ (Wellenlänge des zur Beobachtung benutzten Lichtes) zuordnet. Jede Ortsbestimmung reduziert also das Wellenpaket wieder auf seine ursprüngliche Größe λ. Die „Werte“ der Variablen $\mathbf{p}$ und $\mathbf{q}$ sind während aller Versuche mit einer gewissen Genauigkeit bekannt. Daß die Werte von $\mathbf{p}$ und $\mathbf{q}$ innerhalb dieser Genauigkeitsgrenzen den klassischen Bewegungsgleichungen Folge leisten, kann direkt aus den quantenmechanischen Gesetzen

$$\dot{\mathbf{p}} = -\frac{\partial \mathbf{H}}{\partial \mathbf{q}}; \qquad \dot{\mathbf{q}} = \frac{\partial \mathbf{H}}{\partial \mathbf{p}} \tag{9}$$

geschlossen werden. Die Bahn kann aber, wie gesagt, nur statistisch aus den Anfangsbedingungen berechnet werden, was man als Folge der prinzipiellen Ungenauigkeit der Anfangsbedingungen betrachten kann. Die statistischen Gesetze sind für die Quantenmechanik und die klassische Theorie verschieden; dies kann unter gewissen Bedingungen zu groben makroskopischen Unterschieden zwischen klassischer und Quantentheorie führen. Bevor ich ein Beispiel hierfür diskutiere, möchte ich an einem einfachen mechanischen System: der kräftefreien Bewegung eines Massenpunktes, zeigen, wie der oben diskutierte Übergang zur klassischen Theorie

mathematisch zu formulieren ist. Die Bewegungsgleichungen lauten (bei eindimensionaler Bewegung)

$$H = \frac{1}{2m} p^2; \quad \dot{q} = \frac{1}{m} p; \quad \dot{p} = 0. \tag{10}$$

Da die Zeit als Parameter (als „c-Zahl") behandelt werden kann, wenn keine von der Zeit abhängigen äußeren Kräfte vorkommen, so lautet die Lösung dieser Gleichungen:

$$q = \frac{1}{m} p_0 t + q_0; \qquad p = p_0, \tag{11}$$

wo p_0 und q_0 Impuls und Ort zur Zeit $t = 0$ bedeuten. Zur Zeit $t = 0$ werde [siehe Gleichung (3) bis (6)] der Wert $q_0 = q'$ mit der Genauigkeit q_1, $p_0 = p'$ mit der Genauigkeit p_1 gemessen. Um aus den „Werten" von p_0 und q_0 auf die „Werte" von q zur Zeit t zu schließen, muß nach Dirac und Jordan diejenige Transformationsfunktion gefunden werden, die alle Matrizen, bei denen q_0 als Diagonalmatrix erscheint, in solche transformiert, bei denen q als Diagonalmatrix erscheint. p_0 kann in dem Matrixschema, in dem q_0 als Diagonalmatix erscheint, durch den Operator $\frac{h}{2\pi i} \frac{\partial}{\partial q_0}$ ersetzt werden. Nach Dirac [l. c. Gleichung (11)] gilt dann für die gesuchte Transformationsamplitude $S(q_0, q)$ die Differentialgleichung:

$$\left\{\frac{t}{m} \frac{h}{2\pi i} \frac{\partial}{\partial q_0} + q_0\right\} S(q_0, q) = q S(q_0, q) \tag{12}$$

$$\frac{t}{m} \frac{h}{2\pi i} \frac{\partial S}{\partial q_0} = \left(q_0 - q\right) S(q_0, q)$$

$$S(q_0, q) = \text{const.}\, e^{\frac{2\pi i m \int \left(q - q_0\right) d q_0}{h . t}} \tag{13}$$

$S\bar{S}$ ist also von q_0 unabhängig, d. h. wenn zur Zeit $t = 0$ q_0 exakt bekannt ist, so sind zu irgendwelcher Zeit $t > 0$ alle Werte von q gleich wahrscheinlich, d. h. die Wahrscheinlichkeit, daß q in einem endlichen Bereich liegt, ist überhaupt Null. Dies ist ja anschaulich auch ohne weiteres klar. Denn die exakte Bestimmung von q_0 führt zu unendlich großem Comptonrückstoß. Das gleiche würde natürlich für jedes beliebige mechanische System gelten. Wenn aber q_0 zur Zeit $t = 0$ nur mit einer Genauigkeit q_1 und p_0 mit der Genauigkeit p_1 bekannt war [vgl. Gleichung (3)]

$$S(\eta, q_0) = \text{const.}\, e^{-\frac{(q_0 - q')^2}{2 q_1^2} - \frac{2\pi i}{h} p' (q_0 - q')},$$

so wird die Wahrscheinlichkeitsfunktion für q nach der Formel

$$S(\eta, q) = \int S(\eta, q_0)\, S(q_0, q)\, d q_0$$

zu berechnen sein. Es ergibt sich

$$S(\eta, q) = \text{const.} \int e^{\frac{2\pi i m}{t h}\left[q_0\left(q - \frac{t}{m} p'\right) - \frac{q_0^2}{2}\right] - \frac{(q' - q_0)^2}{2 q_1^2}} d q_0. \tag{14}$$

Führt man die Abkürzung

$$\beta = \frac{t h}{2 \pi m q_1^2} \tag{15}$$

ein, so wird der Exponent in (14)

$$-\frac{1}{2 q_1^2}\left\{q_0^2\left(1 + \frac{i}{\beta}\right) - 2 q_0\left(q' + \frac{i}{\beta}\left(q - \frac{t}{m} p'\right)\right) + q'^2\right\}.$$

Das Glied mit q'^2 kann in den konstanten (von q unabhängigen Faktor) einbezogen werden und die Integration ergibt

$$S(\eta, q) = \text{const.}\, e^{\frac{1}{2 q_1^2} \frac{\left[q' + \frac{i}{\beta}\left(q - \frac{t}{m} p'\right)\right]^2}{1 + \frac{i}{\beta}}}, \tag{16}$$

$$= \text{const.}\, e^{-\frac{\left(q - \frac{t}{m} p' - i \beta q'\right)^2 \left(1 - \frac{i}{\beta}\right)}{2 q_1^2 (1 + \beta^2)}}.$$

Daraus folgt

$$S(\eta, q)\, \bar{S}(\eta, q) = \text{const.}\, e^{-\frac{\left(q - \frac{t}{m} p' - q'\right)^2}{q_1^2 (1 + \beta^2)}}. \tag{17}$$

Das Elektron befindet sich also zur Zeit t an der Stelle $\frac{t}{m} p' + q'$ mit einer Genauigkeit $q_1 \sqrt{1 + \beta^2}$. Das „Wellenpaket" oder besser „Wahrscheinlichkeitspaket" hat sich um den Faktor $\sqrt{1 + \beta^2}$ vergrößert. β ist nach (15) proportional der Zeit t, umgekehrt proportional der Masse — dies ist unmittelbar plausibel — und umgekehrt proportional q_1^2. Eine allzu große Genauigkeit in q_0 hat eine große Ungenauigkeit in p_0 zur Folge und führt deshalb auch zu einer großen Ungenauigkeit in q. Der Parameter η, den wir oben aus formalen Gründen eingeführt hatten, könnte hier in allen Formeln weggelassen werden, da er in die Rechnung nicht eingeht.

Als Beispiel dafür, daß der Unterschied der klassischen statistischen Gesetze von den quantentheoretischen unter Umständen zu groben makroskopischen Unterschieden zwischen den Resultaten beider Theorien führt, sei die Reflexion eines Elektronenstromes an einem Gitter kurz diskutiert. Wenn die Gitterkonstante von der Größenordnung der

de Broglieschen Wellenlänge der Elektronen ist, so erfolgt die Reflexion in bestimmten diskreten Raumrichtungen, wie die Reflexion von Licht an einem Gitter. Die klassische Theorie gibt hier grob makroskopisch etwas anderes. Trotzdem können wir keineswegs an der Bahn eines einzelnen Elektrons einen Widerspruch gegen die klassische Theorie feststellen. Wir könnten es, wenn wir das Elektron etwa auf eine bestimmte Stelle eines Gitterstrichs lenken könnten und dann feststellen, daß die Reflexion dort unklassisch erfolgt. Wenn wir den Ort des Elektrons aber so genau bestimmen wollen, daß wir sagen können, auf welche Stelle eines Gitterstrichs es trifft, so bekommt das Elektron durch diese Ortsbestimmung eine große Geschwindigkeit, die de Brogliesche Wellenlänge des Elektrons wird um so viel kleiner, daß nun die Reflexion wirklich in dieser Näherung in der klassisch vorgeschriebenen Richtung erfolgen kann und wird, ohne den quantentheoretischen Gesetzen zu widersprechen.

§ 4. Diskussion einiger besonderen Gedankenexperimente. Nach der hier versuchten anschaulichen Deutung der Quantentheorie müssen die Zeitpunkte der Übergänge, der „Quantensprünge" ebenso konkret, durch Messungen feststellbar sein, wie etwa die Energien in stationären Zuständen. Die Genauigkeit, mit der ein solcher Zeitpunkt ermittelbar ist, wird nach Gleichung (2) durch $\frac{h}{\Delta E}$ gegeben sein[1]), wenn ΔE die Änderung der Energie beim Quantensprung bedeutet. Wir denken etwa an folgendes Experiment: Ein Atom, zur Zeit $t = 0$ im Zustand 2, möge durch Strahlung in den Normalzustand 1 übergehen. Dem Atom kann dann etwa analog zu Gleichung (7) die Eigenfunktion

$$S(t,p) = e^{-\alpha t}\psi(E_2,p)\,e^{-\frac{2\pi i E_2 t}{h}} + \sqrt{1 - e^{-2\alpha t}}\,\psi(E_1,p)\,e^{-\frac{2\pi i E_1 t}{h}} \quad (18)$$

zugeordnet werden, wenn wir annehmen, daß die Strahlungsdämpfung sich in einem Faktor der Form $e^{-\alpha t}$ in den Eigenfunktionen äußert (die wirkliche Abhängigkeit ist vielleicht nicht so einfach). Dieses Atom werde zur Messung seiner Energie durch ein inhomogenes Magnetfeld geschickt, wie dies beim Stern-Gerlachversuch üblich ist, doch soll das unhomogene Feld dem Atomstrahl ein langes Stück Weges folgen. Die jeweilige Beschleunigung wird man etwa dadurch messen, daß man die ganze Strecke, die der Atomstrahl im Magnetfeld durchmißt, in kleine

[1]) Vgl. W. Pauli, l. c. S. 12.

Teilstrecken einteilt, an deren Ende man jeweils die Ablenkung des Strahles feststellt. Je nach der Geschwindigkeit des Atomstrahles entspricht der Einteilung in Teilstrecken am Atom eine Einteilung in kleine Zeitintervalle Δt. Nach § 1, Gleichung (2) entspricht dem Intervall Δt eine Genauigkeit in der Energie von $\frac{h}{\Delta t}$. Die Wahrscheinlichkeit, eine bestimmte Energie E zu messen, läßt sich direkt schließen aus $S(p, E)$ und wird daher im Intervall von $n\Delta t$ bis $(n+1)\Delta t$ berechnet durch:

$$\underset{n\Delta t \to (n+1)\Delta t}{S(p, E)} = \int_{n\Delta t}^{(n+1)\Delta t} S(p, t)\, e^{\frac{2\pi i E t}{h}}\, dt.$$

Wenn zur Zeit $(n+1)\Delta t$ die Feststellung: „Zustand 2" gemacht wird, so ist dem Atom für alles spätere nicht mehr die Eigenfunktion (18) zuzuordnen, sondern eine, die aus (18) hervorgeht, wenn man t durch $t-(n+1)\Delta t$ ersetzt. Stellt man dagegen fest: „Zustand 1", so ist dem Atom von da ab die Eigenfunktion

$$\psi(E_1, p)\, e^{-\frac{2\pi i E_1 t}{h}}$$

zuzuordnen. Man wird also zunächst in einer Reihe von Intervallen Δt beobachten: „Zustand 2", dann dauernd „Zustand 1". Damit eine Unterscheidung der beiden Zustände noch möglich sei, darf Δt nicht unter $\frac{h}{\Delta E}$ herabgedrückt werden. Mit dieser Genauigkeit ist also der Zeitpunkt des Übergangs bestimmbar. Ein Experiment von der eben geschilderten Art meinen wir ganz im Sinne der alten von Planck, Einstein und Bohr begründeten Auffassung der Quantentheorie, wenn wir von der diskontinuierlichen Änderung der Energie sprechen. Da ein solches Experiment prinzipiell durchführbar ist, muß eine Einigung über seinen Ausgang möglich sein.

In Bohrs Grundpostulaten der Quantentheorie hat die Energie eines Atoms ebenso, wie die Werte der Wirkungsvariabeln J vor anderen Bestimmungsstücken (Ort des Elektrons usw.) den Vorzug, daß sich ihr Zahlwert stets angeben läßt. Diese Vorzugsstellung, die die Energie den anderen quantenmechanischen Größen gegenüber einnimmt, verdankt sie indessen nur dem Umstand, daß sie bei abgeschlossenen Systemen ein Integral der Bewegungsgleichungen darstellt (für die Energiematrix gilt $\mathbf{E} = \text{const}$); bei nicht abgeschlossenen Systemen wird dagegen die Energie sich vor keiner anderen quantenmechanischen

Größe auszeichnen. Insbesondere wird man Experimente angeben können, bei denen die Phasen w des Atoms exakt meßbar sind, bei denen dann aber die Energie prinzipiell unbestimmt bleibt, einer Relation $Jw - wJ = \frac{h}{2\pi i}$ oder $J_1 w_1 \sim h$ entsprechend. Ein solches Experiment stellt z. B. die Resonanzfluoreszenz dar. Bestrahlt man ein Atom mit einer Eigenfrequenz, sagen wir $\nu_{12} = \frac{E_2 - E_1}{h}$, so schwingt das Atom in Phase mit der äußeren Strahlung, wobei es prinzipiell keinen Sinn hat, zu fragen, in welchem Zustand E_1 oder E_2 das Atom so schwingt. Die Phasenbeziehung zwischen Atom und äußerer Strahlung läßt sich z. B. durch die Phasenbeziehung vieler Atome untereinander (Woods Versuche) feststellen. Will man von Experimenten mit Strahlung lieber absehen, so kann man die Phasenbeziehung auch so messen, daß man genaue Ortsbestimmungen im Sinne des § 1 des Elektrons zu verschiedenen Zeiten relativ zur Phase des eingestrahlten Lichtes (an vielen Atomen) vornimmt. Dem einzelnen Atom wird etwa die „Wellenfunktion"

$$S(q, t) = c_2 \psi_2 (E_2, q) e^{-\frac{2\pi i (E_2 t + \beta)}{h}} + \sqrt{1 - c_2^2}\, \psi_1 (E_1, q) e^{-\frac{2\pi i E_1 t}{h}} \quad (19)$$

zugeordnet werden können; hierin hängt c_2 von der Stärke und β von der Phase des eingestrahlten Lichtes ab. Die Wahrscheinlichkeit eines bestimmten Ortes q ist also

$$S(q, t) \overline{S(q, t)} = c_2^2 \psi_2 \overline{\psi_2} + (1 - c_2^2) \psi_1 \overline{\psi_1}$$
$$+ c_2 \sqrt{1 - c_2^2} \left(\psi_2 \overline{\psi_1} e^{-\frac{2\pi i}{h} [(E_2 - E_1) t + \beta]} + \overline{\psi_2} \psi_1 e^{+\frac{2\pi i}{h} [(E_2 - E_1) t + \beta]} \right) \quad (20)$$

Das periodische Glied in (20) ist vom unperiodischen experimentell trennbar, da die Ortsbestimmungen bei verschiedenen Phasen des eingestrahlten Lichtes ausgeführt werden können.

In einem bekannten von Bohr angegebenen Gedankenexperiment werden die Atome eines Stern-Gerlachschen Atomstrahls zunächst an einer bestimmten Stelle durch eingestrahltes Licht zur Resonanzfluoreszenz erregt. Nach einem Stück Weges durchlaufen sie ein inhomogenes Magnetfeld; die von den Atomen ausgehende Strahlung kann während des ganzen Weges, vor und hinter dem Magnetfeld, beobachtet werden. Bevor die Atome in das Magnetfeld kommen, besteht gewöhnliche Resonanzfluoreszenz, d. h. analog zur Dispersionstheorie muß angenommen werden, daß alle Atome in Phase mit dem einfallenden Licht Kugelwellen aussenden. Diese letzte Auffassung steht zunächst im Gegensatz zu dem,

was eine grobe Anwendung der Lichtquantentheorie oder der quantentheoretischen Grundregeln ergibt: denn aus ihr würde man schließen, daß nur wenige Atome in den „oberen Zustand“ durch Aufnahme eines Lichtquants gehoben werden, die gesamte Resonanzstrahlung käme also von wenigen intensivstrahlenden erregten Zentren. Es lag daher früher nahe, zu sagen: die Lichtquantenauffassung darf hier nur für die Energie-Impulsbilanz herangezogen werden, „in Wirklichkeit“ strahlen alle Atome im unteren Zustand schwach und kohärent Kugelwellen aus. Nachdem die Atome das Magnetfeld passiert haben, kann aber kaum ein Zweifel sein, daß der Atomstrahl sich in zwei Strahlen geteilt hat, von denen der eine den Atomen im oberen, der andere den Atomen im unteren Zustand entspricht. Wenn nun die Atome im unteren Zustand strahlen, so läge hier eine grobe Verletzung des Energiesatzes vor, denn die gesamte Anregungsenergie steckt in dem Atomstrahl mit den Atomen im oberen Zustand. Vielmehr kann kein Zweifel darüber sein, daß hinter dem Magnetfeld nur der eine Atomstrahl mit den oberen Zuständen Licht — und zwar unkohärentes Licht — der wenigen intensiv strahlenden Atome im oberen Zustand aussendet. Wie Bohr gezeigt hat, macht dieses Gedankenexperiment besonders deutlich, welche Vorsicht manchmal bei der Anwendung des Begriffs: „stationärer Zustand“ nötig ist. Von der hier entwickelten Auffassung der Quantentheorie aus läßt sich eine Diskussion des Bohrschen Experiments ohne Schwierigkeiten durchführen. In dem äußeren Strahlungsfelde sind die Phasen der Atome bestimmt, also hat es keinen Sinn, von der Energie des Atoms zu sprechen. Auch nachdem das Atom das Strahlungsfeld verlassen hat, kann man nicht sagen, daß es sich in einem bestimmten stationären Zustand befände, sofern man nach den Kohärenzeigenschaften der Strahlung fragt. Man kann aber Experimente anstellen, zu prüfen, in welchem Zustand das Atom sei; das Resultat dieses Experiments läßt sich nur statistisch angeben. Ein solches Experiment wird durch das inhomogene Magnetfeld wirklich durchgeführt. Hinter dem Magnetfeld sind die Energien der Atome bestimmt, also die Phasen unbestimmt. Die Strahlung erfolgt hier inkohärent und nur von den Atomen im oberen Zustand. Das Magnetfeld bestimmt die Energien und zerstört daher die Phasenbeziehung. Das Bohrsche Gedankenexperiment ist eine sehr schöne Erläuterung der Tatsache, daß auch die Energie des Atoms „in Wirklichkeit“ keine Zahl, sondern eine Matrix ist. Der Erhaltungssatz gilt für die Energiematrix und deswegen auch für den Wert der Energie so genau, als dieser jeweils gemessen wird. Rechnerisch läßt sich die Aufhebung der Phasen-

beziehung etwa so verfolgen: Seien Q die Koordinaten des Atomschwerpunktes, so wird man dem Atom statt (19) die Eigenfunktion

$$S(Q, t)\, S(q, t) = S(Q, q, t) \tag{21}$$

zuordnen, wo $S(Q, t)$ eine Funktion ist, die [wie $S(\eta, q)$ in (16)] nur in einer kleinen Umgebung eines Punktes im Q-Raum von Null verschieden ist und sich mit der Geschwindigkeit der Atome in der Strahlrichtung fortpflanzt. Die Wahrscheinlichkeit einer relativen Amplitude q für irgendwelche Werte Q ist gegeben durch das Integral von

$$S(Q, q, t)\, S(Q, q, t) \text{ über } Q, \text{ d. h. durch (20).}$$

Die Eigenfunktion (21) wird sich aber im Magnetfeld berechenbar verändern und sich wegen der verschiedenen Ablenkung der Atome im oberen und unteren Zustand hinter dem Magnetfeld verwandelt haben in

$$S(Q, q, t) = c_2 S_2(Q, t)\, \psi_2(E_2, q)\, e^{\frac{2\pi i (E_2 t + \beta)}{h}} + \sqrt{1 - c_2^2}\, S_1(Q, t)\, \psi_1(E_1, q)\, e^{\frac{2\pi i E_1 t}{h}}. \tag{22}$$

$S_1(Q, t)$ und $S_2(Q, t)$ werden Funktionen des Q-Raumes sein, die nur in einer kleinen Umgebung eines Punktes von Null verschieden sind; aber dieser Punkt ist für S_1 ein anderer, als für S_2. $S_1 S_2$ ist also überall Null. Die Wahrscheinlichkeit einer relativen Amplitude q und eines bestimmten Wertes Q ist daher

$$S(Q, q, t)\, \overline{S}(Q, q, t) = c_2^2 S_2 \overline{S}_2 \psi_2 \overline{\psi}_2 + (1 - c_2^2) S_1 \overline{S}_1 \psi_1 \overline{\psi}_1. \tag{23}$$

Das periodische Glied aus (20) ist verschwunden, und damit die Möglichkeit, eine Phasenbeziehung zu messen. Das Resultat der statistischen Ortsbestimmung wird immer dasselbe sein, gleichgültig, bei welcher Phase des einfallenden Lichtes sie vorgenommen werde. Wir dürfen annehmen, daß Experimente mit Strahlung, deren Theorie ja noch nicht durchgeführt ist, die gleichen Resultate über die Phasenbeziehungen der Atome zum einfallenden Licht ergeben werden.

Zum Schluß sei noch der Zusammenhang der Gleichung (2) $E_1 t_1 \sim h$ mit einem Problemkomplex studiert, den Ehrenfest und andere Forscher[1]) an Hand des Bohrschen Korrespondenzprinzips in zwei wichtigen Arbeiten diskutiert haben[2]). Ehrenfest und Tolman sprechen von „schwacher Quantisierung", wenn eine gequantelte periodische Bewegung durch Quantensprünge oder andere Störungen unter-

[1]) P. Ehrenfest und G. Breit, ZS. f. Phys. **9**, 207, 1922; und P. Ehrenfest und R. C. Tolman, Phys. Rev. **24**, 287, 1924; siehe auch die Diskussion bei N. Bohr, Grundpostulate der Quantentheorie l. c.

[2]) Auf diesen Zusammenhang hat mich Herr W. Pauli hingewiesen.



brochen wird in Zeitintervallen, die nicht als sehr lange im Verhältnis zur Periode des Systems angesehen werden können. Es sollen in diesem Falle nicht nur die exakten quantenmäßigen Energiewerte vorkommen, sondern mit einer geringeren qualitativ angebbaren a priori-Wahrscheinlichkeit auch Energiewerte, die nicht allzu weit von den quantenmäßigen Werten abweichen. In der Quantenmechanik ist dieses Verhalten so zu deuten: Da die Energie durch die äußeren Störungen oder die Quantensprünge wirklich verändert wird, so muß jede Energiemessung, sofern sie eindeutig sein soll, sich in einer Zeit zwischen zwei Störungen abspielen. Dadurch ist eine obere Grenze für t_1 im Sinne von § 1 gegeben. Den Energiewert E_0 eines gequantelten Zustandes messen wir also auch nur mit einer Genauigkeit $E_1 \sim \frac{h}{t_1}$. Dabei hat die Frage, ob das System solche Energiewerte E, die von E_0 abweichen, „wirklich" mit dem entsprechend kleineren statistischen Gewicht annehme, oder ob ihre experimentelle Feststellung nur an der Ungenauigkeit der Messung liege, prinzipiell keinen Sinn. Ist t_1 kleiner als die Periode des Systems, so hat es keinen Sinn mehr, von diskreten stationären Zuständen oder diskreten Energiewerten zu sprechen.

Ehrenfest und Breit (l. c.) machen in ähnlichem Zusammenhang auf das folgende Paradoxon aufmerksam: Ein Rotator, den wir uns etwa als Zahnrad denken wollen, sei mit einer Vorrichtung versehen, die nach f Umdrehungen des Rades die Drehrichtung gerade umkehrt. Das Zahnrad greife etwa in eine Zahnstange ein, die ihrerseits zwischen zwei Klötzen linear verschiebbar ist; die Klötze zwingen nach einer bestimmten Anzahl Drehungen die Stange und damit das Rad zur Umkehr. Die wahre Periode T des Systems ist lang im Verhältnis zur Umlaufszeit t des Rades; die diskreten Energiestufen liegen entsprechend dicht, und zwar um so dichter, je größer T ist. Da vom Standpunkt der konsequenten Quantentheorie aus alle stationären Zustände gleiches statistisches Gewicht haben, werden für hinreichend großes T praktisch alle Energiewerte mit gleicher Häufigkeit vorkommen — im Gegensatz zu dem, was für den Rotator zu erwarten wäre. Dieses Paradoxon wird durch Betrachtung von unseren Gesichtspunkten aus zunächst noch verschärft. Um nämlich festzustellen, ob das System die zum reinen Rotator gehörigen diskreten Energiewerte allein oder besonders häufig annehmen wird, oder ob es mit gleicher Wahrscheinlichkeit alle möglichen Werte (d. h. Werte, die den kleinen Energiestufen $\frac{h}{T}$ entsprechen) an-

nimmt, genügt eine Zeit t_1, die klein im Verhältnis zu T (aber $\gg t$) ist; d. h. obwohl die große Periode für solche Messungen gar nicht in Wirksamkeit tritt, äußert sie sich scheinbar darin, daß alle möglichen Energiewerte auftreten können. Wir sind der Ansicht, daß solche Experimente zur Bestimmung der Gesamtenergie des Systems auch wirklich alle möglichen Energiewerte gleichwahrscheinlich liefern würden; und zwar ist an diesem Ergebnis nicht die große Periode T, sondern die linear verschiebbare Stange schuld. Selbst wenn sich das System einmal in einem Zustand befindet, dessen Energie der Rotatorquantelung entspricht, so kann es durch äußere Kräfte, die an der Stange angreifen, leicht in solche übergeführt werden, die der Rotatorquantelung nicht entsprechen[1]. Das gekoppelte System: Rotator und Stange, zeigt eben ganz andere Periodizitätseigenschaften als der Rotator. Die Lösung des Paradoxons liegt vielmehr im folgenden: Wenn wir die Energie des Rotators allein messen wollen, müssen wir erst die Kopplung zwischen Rotator und Stange lösen. In der klassischen Theorie könnte bei hinreichend kleiner Masse der Stange die Lösung der Kopplung ohne Energieänderung geschehen, deshalb könnte dort die Energie des Gesamtsystems der des Rotators (bei kleiner Masse der Stange) gleichgesetzt werden. In der Quantenmechanik ist die Wechselwirkungsenergie zwischen Stange und Rad mindestens von der gleichen Größenordnung, wie eine Energiestufe des Rotators (auch bei kleiner Masse der Stange bleibt für die elastische Wechselwirkung zwischen Rad und Stange eine hohe Nullpunktsenergie!); bei Lösung der Kopplung stellen sich für Stange und Rad einzeln ihre quantenmäßigen Energiewerte her. Sofern wir also die Energiewerte des Rotators allein messen können, finden wir stets mit der durch das Experiment gegebenen Genauigkeit die quantenmäßigen Energiewerte. Auch bei verschwindender Masse der Stange ist aber die Energie des gekoppelten Systems von der Energie des Rotators verschieden; die Energie des gekoppelten Systems kann alle möglichen (durch die T-Quantelung zugelassenen) Werte gleichwahrscheinlich annehmen.

Die quantentheoretische Kinematik und Mechanik ist von der gewöhnlichen weitgehend verschieden. Die Anwendbarkeit der klassischen kinematischen und mechanischen Begriffe kann aber weder aus unseren Denkgesetzen noch aus der Erfahrung gefolgert werden; zu diesem Schluß

[1] Dies kann nach Ehrenfest und Breit nicht oder nur sehr selten geschehen durch Kräfte, die am Rad angreifen.

gibt uns die Relation (1) $p_1 q_1 \sim h$ das Recht. Da Impuls, Ort, Energie usw. eines Elektrons exakt definierte Begriffe sind, braucht man sich nicht daran zu stoßen, daß die fundamentale Gleichung (1) nur eine qualitative Aussage enthält. Da wir uns ferner die experimentellen Konsequenzen der Theorie in allen einfachen Fällen qualitativ denken können, wird man die Quantenmechanik nicht mehr als unanschaulich und abstrakt[1]) ansehen müssen. Freilich möchte man, wenn man dies zugibt, auch die quantitativen Gesetze der Quantenmechanik direkt aus den anschaulichen Grundlagen, d. h. im wesentlichen der Relation (1) ableiten können. Jordan hat deswegen versucht, die Gleichung

$$S(q\,q'') = \int S(q\,q')\,S(q'\,q'')\,d\,q'$$

als Wahrscheinlichkeitsrelation zu deuten. Dieser Deutung können wir uns aber nicht anschließen (§ 2). Vielmehr glauben wir, daß die quantitativen Gesetze aus den anschaulichen Grundlagen heraus einstweilen nur nach dem Prinzip der größtmöglichen Einfachheit verstanden werden können. Wenn z. B. die X-Koordinate des Elektrons keine „Zahl" mehr ist, wie nach Gleichung (1) experimentell geschlossen werden kann, dann ist es die denkbar einfachste Annahme [die nicht mit (1) im Widerspruch steht], daß diese X-Koordinate ein Diagonalglied einer Matrix sei, deren Nichtdiagonalglieder sich in einer Ungenauigkeit bzw. bei Transformationen in anderen Weisen (vgl. z. B. § 4) äußern. Die Aussage, daß etwa die Geschwindigkeit in der X-Richtung „in Wirklichkeit" keine Zahl, sondern Diagonalglied einer Matrix sei, ist vielleicht nicht abstrakter und unanschaulicher, als die Feststellung, daß die elektrische Feldstärke „in Wirklichkeit" der Zeitanteil eines antisymmetrischen Tensors der Raumzeitwelt sei. Das Wort „in Wirklichkeit" wird hier ebenso sehr und ebenso wenig berechtigt sein, wie bei irgend einer mathematischen Beschreibung natürlicher Vorgänge. Sobald man zugibt, daß alle quantentheoretischen Größen „in Wirklichkeit" Matrizen seien, folgen die quantitativen Gesetze ohne Schwierigkeiten.

---

[1]) Schrödinger bezeichnet die Quantenmechanik als formale Theorie von abschreckender, ja abstoßender Unanschaulichkeit und Abstraktheit. Sicher wird man den Wert der mathematischen (und insofern anschaulichen) Durchdringung der quantenmechanischen Gesetze, die Schrödingers Theorie geleistet hat, nicht hoch genug einschätzen können. In den prinzipiellen, physikalischen Fragen hat aber meines Erachtens die populäre Anschaulichkeit der Wellenmechanik vom geraden Wege abgeführt, der durch die Arbeiten Einsteins und de Broglies einerseits, durch die Arbeiten Bohrs und die Quantenmechanik andererseits vorgezeichnet war.



Wenn man annimmt, daß die hier versuchte Deutung der Quantenmechanik schon in wesentlichen Punkten richtig ist, so mag es erlaubt sein, in wenigen Worten auf ihre prinzipiellen Konsequenzen einzugehen. Daß die Quantentheorie im Gegensatz zur klassischen eine wesentlich statistische Theorie sei in dem Sinne, daß aus exakt gegebenen Daten nur statistische Schlüsse gezogen werden könnten, haben wir nicht angenommen. Gegen solche Annahmen sprechen ja z. B. auch die bekannten Experimente von Geiger und Bothe. Vielmehr gelten in allen Fällen, in denen in der klassischen Theorie Relationen bestehen zwischen Größen, die wirklich alle exakt meßbar sind, die entsprechenden exakten Relationen auch in der Quantentheorie (Impuls- und Energiesatz). Aber an der scharfen Formulierung des Kausalgesetzes: „Wenn wir die Gegenwart genau kennen, können wir die Zukunft berechnen“, ist nicht der Nachsatz, sondern die Voraussetzung falsch. Wir können die Gegenwart in allen Bestimmungsstücken prinzipiell nicht kennenlernen. Deshalb ist alles Wahrnehmen eine Auswahl aus einer Fülle von Möglichkeiten und eine Beschränkung des zukünftig Möglichen. Da nun der statistische Charakter der Quantentheorie so eng an die Ungenauigkeit aller Wahrnehmung geknüpft ist, könnte man zu der Vermutung verleitet werden, daß sich hinter der wahrgenommenen statistischen Welt noch eine „wirkliche“ Welt verberge, in der das Kausalgesetz gilt. Aber solche Spekulationen scheinen uns, das betonen wir ausdrücklich, unfruchtbar und sinnlos. Die Physik soll nur den Zusammenhang der Wahrnehmungen formal beschreiben. Vielmehr kann man den wahren Sachverhalt viel besser so charakterisieren: Weil alle Experimente den Gesetzen der Quantenmechanik und damit der Gleichung (1) unterworfen sind, so wird durch die Quantenmechanik die Ungültigkeit des Kausalgesetzes definitiv festgestellt.

Nachtrag bei der Korrektur. Nach Abschluß der vorliegenden Arbeit haben neuere Untersuchungen von Bohr zu Gesichtspunkten geführt, die eine wesentliche Vertiefung und Verfeinerung der in dieser Arbeit versuchten Analyse der quantenmechanischen Zusammenhänge zulassen. In diesem Zusammenhang hat mich Bohr darauf aufmerksam gemacht, daß ich in einigen Diskussionen dieser Arbeit wesentliche Punkte übersehen hatte. Vor allem beruht die Unsicherheit in der Beobachtung nicht ausschließlich auf dem Vorkommen von Diskontinuitäten, sondern hängt direkt zusammen mit der Forderung, den verschiedenen Erfahrungen gleichzeitig gerecht zu werden, die in der Korpuskulartheorie einerseits,

der Wellentheorie andererseits zum Ausdruck kommen. Z. B. ist bei Benutzung eines gedachten Γ-Strahlmikroskops die notwendige Divergenz des Strahlenbündels in Betracht zu ziehen; diese erst hat zur Folge, daß bei der Beobachtung des Elektronenortes die Richtung des Comptonrückstoßes nur mit einer Ungenauigkeit bekannt ist, die dann zur Relation (1) führt. Ferner ist nicht genügend betont, daß die einfache Theorie des Comptoneffekts in Strenge nur auf freie Elektronen anwendbar ist. Die daraus folgende Vorsicht bei Anwendung der Unsicherheitsrelation ist, wie Prof. Bohr klargestellt hat, unter anderem wesentlich für eine allseitige Diskussion des Übergangs von Mikro- zu Makromechanik. Schließlich sind die Betrachtungen über die Resonanzfluoreszenz nicht ganz korrekt, weil der Zusammenhang zwischen der Phase des Lichtes und der der Elektronenbewegung nicht so einfach ist, wie angenommen. Dafür, daß ich die genannten neueren Untersuchungen Bohrs, die in einer Arbeit über den begrifflichen Aufbau der Quantentheorie bald erscheinen werden, im Entstehen kennenlernen und diskutieren durfte, bin ich Herrn Prof. Bohr zu herzlichem Danke verpflichtet.

Kopenhagen, Institut für theoret. Physik der Universität.

Über den Zusammenhang der Komplexbildung mit dem Bau des Zentralatoms.

Von **H. Lessheim, Jul. Meyer** und **R. Samuel** in Breslau.

(Eingegangen am 25. März 1927.)

Es wird versucht, eine Systematik der Komplexverbindungen aus dem Bau ihres Zentralatoms abzuleiten. In die so gewonnenen Regeln und Gesetzmäßigkeiten fügt sich auch der Molarmagnetismus der komplexen Salze ein.

I.

1. Soweit die Bildung von Molekülen durch Bindungen verursacht wird, die durch Betätigung von Hauptvalenzen erfolgt, läßt sie sich heute bereits weitgehend auf die Konstitution der dabei beteiligten Atome zurückführen. Benutzt man zur Darstellung der Anordnung der Außenelektronen das Schema der „ausgezeichneten Zustände", die jedenfalls, ob sie nun die eigentlichen Normalzustände sind oder nicht, in erster Linie für den Chemismus verantwortlich gemacht werden müssen, so lassen sich auch feinere Einzelheiten der Betätigung der Hauptvalenz aus dem Bau der beteiligten Atome ableiten[1]). Dabei sind es stets die Elektronen, die — sei es in der Außenschale, sei es in der Zwischenschale — außerhalb der letzten abgeschlossenen Konfiguration stehen, die zur Betätigung der Hauptvalenz Anlaß geben. Durch den verschiedenen Grad ihrer Ablösung, Lockerung oder Beanspruchung entstehen die verschiedenen Klassen polarer und unpolarer Bindung[2]). Dagegen ist die Betätigung der koordinativen Bindung, die zur Bildung der zahllosen Verbindungen der Komplexchemie führt, noch kaum mit der Konstitution der Atome in Zusammenhang gebracht worden. Wir werden später zu zeigen versuchen, woran das lag. Wir werden nämlich zu der Annahme gedrängt, daß das von der Chemie unter der Rubrik der Komplexchemie zusammengefaßte Gebiet keineswegs nur Verbindungen enthält, bei denen die Molekülbildung auf die gleichen Ursachen zurückgeführt werden kann. Es ist ja auch durchaus wahrscheinlich, daß man innerhalb der Klasse

[1]) Vgl. z. B. H. Lessheim und R. Samuel: Die Valenzzahl und ihre Beziehungen zum Bau der Atome. Fortschritte der Chemie, Physik und physikalischen Chemie (Berlin, Gebr. Borntraeger, 1927), Bd. 19, Heft 3, zitiert als III.

[2]) Vgl. z. B. H. G. Grimm, Atombau und Chemie in Handbuch d. Physik, Bd. XXIV (Berlin, Julius Springer, 1927).

der chemischen Komplexe genau wie innerhalb der Klasse der unpolaren Moleküle verschiedene Arten der chemischen Bindung anzunehmen hat. Aus diesem Grunde beginnen wir damit, uns den Vorgang bei der Bildung eines typischen chemischen Komplexes noch einmal vor Augen zu führen.

2. Einer der aus einem später zu erörternden Grunde stärksten Komplexbildner ist das dreiwertige Co-Atom. Da Co^{3+} keine stabilen Verbindungen erster Ordnung bildet, geht man bei der Herstellung eines typischen Komplexes von einem Co^{2+}-Salze aus. Löst man z. B. $CoCl_2$ in viel Ammoniak, so entsteht eine dunkelrote Flüssigkeit, die vermutlich den Komplex $[Co(NH_3)_6]Cl_2$ enthält. In dieser Form gibt das Co-Ion auch ein drittes Elektron leicht ab, und bei Einwirkung von Jod, Silbersalzen, Sauerstoff und anderen Oxydationsmitteln entsteht dann ein komplexes Salz $[Co(NH_3)_6]Cl_3$, das Hexammin-Kobaltichlorid. In ihm sind die 3 Cl-Ionen ionisierbar; in der Elektrolyse geht $[Co(NH_3)_6]^{3+}$ zur Kathode, $3\,Cl^-$ zur Anode. Silbernitrat, das stets nur Cl-Ionen fällt, fällt sämtliche drei Chloratome aus; Leitfähigkeitsmessungen zeigen, daß der Komplex in Lösung in vier Ionen zerfällt. Es sind also zweifellos empirisch zwei Atomgruppen zu unterscheiden, das $[Co(NH_3)_6]^{3+}$ einerseits und die drei negativen Cl-Ionen andererseits.

Dabei besitzt die erste, wie es schon in der Schreibweise zum Ausdruck kommt, in sich einen festen Zusammenhalt und bildet eine geschlossene Gruppe, das komplexe Kation. Dieses ist jedoch nur eines aus einer sehr großen Zahl. Es kann in mannigfacher Weise umgebaut werden. Abgesehen davon, daß die ionogen in zweiter Sphäre gebundenen Cl-Ionen durch andere Reste vertreten werden können, sind auch die sechs Ammoniakmoleküle schrittweise durch andere (z. B. H_2O) ersetzbar. An ihre Stelle können jedoch auch negative Ionen oder negativ geladene Säurereste treten usw. Im allgemeinen ist die Zahl der im Komplex gebundenen Partner des Co, der Liganden, gleich 6. Jedoch treten gelegentlich auch solche zweiwertigen Gruppen ein, wie Äthylendiammin, die zwei Moleküle NH_3 ersetzen und zwei Koordinationsstellen in Anspruch nehmen. Treten an die Stelle der neutralen Ammoniak-Moleküle negative Gruppen, etwa NO_2, so wird für eine jede im Komplex selbst wirksam werdende Hauptvalenz eine weniger dem Anion gegenüber betätigt und die Zahl der in zweiter Sphäre gebundenen Cl^--Ionen sinkt. Wird die Zahl 3 der geladenen Liganden innerhalb des Komplexes überschritten, so wird dieser selbst zum Anion und eine entsprechende Zahl von Kationen, etwa K^+-Ionen, werden außen angelagert. Die Zahl der aus dem Hexammin-Kobaltichlorid ableitbaren Verbindungen ist also außer-

ordentlich groß. Bei allen aber kann man drei wichtige Tatsachen empirisch feststellen: Die Zahl der einfachen Partner des dreiwertigen Co ist innerhalb des Komplexes stets gleich 6; mit diesen zusammen bildet es stets eine feste, in sich geschlossene, individuell auftretende Gruppe; die Gesamtzahl aller als Kation oder Anion gebundenen Atome wird so reguliert, daß die positiven und negativen Valenzzahlen sich stets ausgleichen.

3. Alle Versuche, den Bau von Komplexen, wie z. B. $[Co(NH_3)_6]^{3+}$, $[Co(NH_3)_3(NO_2)_3]$, $[Co(NO_2)_6]^{3-}$, mit Hilfe der alten Valenzlehre zu deuten, sind erfolglos gewesen. Die Valenzlehre kann nur die Konstitution der Verbindungen erster Ordnung (HCl, H_2O, SO_3, H_2SO_4 usw.) erklären. Bei den Verbindungen höherer Ordnung (Molekülverbindungen, Kristallwassersalze, Ammoniakate, Doppelsalze usw.) versagt sie. A. Werner hat als erster eine erfolgreiche Vorstellung und eine umfassende Systematik dieser Phänomene der Komplexbildung geschaffen. Er nimmt dabei an[1]), daß z. B. im Falle des $[Co(NH_3)_3(NO_2)_3]$ die drei (NO_2)-Gruppen durch die Hauptvalenzen an das Co gebunden werden, die 3 Ammoniakmoleküle durch eine zunächst unbekannte, Nebenvalenz genannte Kraft. Wir haben bereits gesehen, daß die Nebenvalenzzahl verschiedene Werte annehmen kann. Durch die Aufnahme eines weiteren Ammoniakmoleküls wird eine Nitritgruppe dissoziierbar, also in die „zweite Sphäre" gerückt. Da sie jedoch auch weiterhin an den Komplex durch eine Hauptvalenz des Co gebunden bleibt, betätigt dieses jetzt vier Nebenvalenzen innerhalb des Komplexes. Co bindet stets sechs einfache Liganden in der ersten Sphäre, d. h. seine Koordinationszahl (KZ) ist 6. Die Nebenvalenz ist also stets gleich der Differenz der innerhalb des Komplexes betätigten Hauptvalenzen und der KZ. Im Grenzfall betätigt das Co alle drei Hauptvalenzen zur ionogenen Bindung dreier Radikale, die in zweiter Sphäre stehen, z. B. $[Co(NH_3)_6]Cl_3$. Daher ist die KZ gleichzeitig auch der Maximalwert der Nebenvalenzzahl.

Zwischen der direkten Bindung in erster Sphäre und der indirekten Bindung in zweiter Sphäre ist ein deutlicher Unterschied. Denn die indirekt gebundenen Kationen oder Anionen spalten sich in der Lösung als Ionen ab. Innerhalb des Komplexes ist die Unterscheidung zwischen Haupt- und Nebenvalenz jedoch irreal. Weder in dem Falle $[Co(NO_2)_6]^{3-}$, in dem drei Nitritgruppen durch Haupt- und drei durch Nebenvalenz gebunden sind, noch im Falle $[Co(NO_2)_3(NH_3)_3]$, in dem die Nebenvalenzen das Ammoniak, die Hauptvalenzen die Nitritgruppen halten, noch im

[1]) Vgl. A. Werner, Neuere Anschauungen auf dem Gebiet der anorganischen Chemie (Braunschweig, Friedr. Vieweg & Sohn, 1920).

Falle $[Co(NH_3)_6]^{3+}$, wo alle neutralen Ammoniakmoleküle durch sechs Nebenvalenzen gebunden sind, noch in irgend einem anderen Falle ist zwischen den Bindungen der sechs Partner an das Co-Ion ein Unterschied experimentell feststellbar. Es ist gewiß möglich, die Differenz zwischen der KZ und der innerhalb des Komplexes betätigten Hauptvalenz als Nebenvalenz zu bezeichnen. Aber das ist dann nicht der Ausdruck einer experimentell zu belegenden Tatsache, sondern ein rechnerischer Schluß. Dagegen kommt dem Co-Ion die Fähigkeit zu, außer den durch seine Hauptvalenzen gebundenen dissoziierbaren Anionen noch sechs Liganden in einer davon deutlich unterschiedenen anderen Art zu binden. Handelt es sich dabei um Säurereste, so beanspruchen diese auch die drei Elektronen des Co-Atoms, die zu seiner Hauptwertigkeit Anlaß geben, doch ist innerhalb des Komplexes diese Tatsache zunächst ohne Einfluß. Wir wollen daher späterhin dem Co die Fähigkeit der koordinativen Bindung zuschreiben, deren zahlenmäßiger Ausdruck die KZ ist, von dem Begriff der Nebenvalenz aber ganz absehen.

4. W. Kossel[1]) hat als erster versucht, die zunächst rein empirisch und ohne jegliche nähere Vorstellung aufgestellten Begriffe der Nebenvalenz und der KZ mit der Bohrschen Atomtheorie zu verknüpfen. Er nahm an, daß das als Kern des Komplexes dienende Ion seine geladenen und ungeladenen Liganden lediglich durch elektrostatische Kräfte bindet. Im Falle etwa des $[Co(NO_2)_6]K_3$ zieht danach das Co^{3+} die sechs negativ geladenen Nitrito-Ionen trotz der gegenseitigen Abstoßung gleich stark an. Im Falle des $[Co(NH_3)_6]Cl_3$ wird angenommen, daß das im Ammoniak zur Edelgaskonfiguration aufgebaute, also negativ dreiwertige N in ähnlicher Weise an das Co gebunden ist, und die Einführung des Ionenradius macht diese Annahme plausibler. So gelangt Kossel zu einer Systematik der Komplexverbindungen, die mit der von Werner aufgestellten im wesentlichen identisch ist.

Trotzdem ist gegen diesen Versuch, die koordinative Bindung lediglich auf die elektrostatischen Kräfte zurückzuführen, manches einzuwenden und eingewandt worden. Die Existenz einer bestimmten maximalen KZ führte zu recht speziellen energetischen Überlegungen oder solchen raumgeometrischer Natur[2]), die die KZ auf die Raumerfüllung zurückführen wollen. Das mußte dann aber auch die beobachteten optischen und geometrischen Isomeriefälle erklären, was zum mindesten dann schwer

[1]) Ann. d. Phys. **49**, 229, 1916.

[2]) R. Straubel, ZS. f. anorg. Chem. **142**, 133, 1925. S. Hüttig, ebenda S. 135. A. Magnus, ebenda **124**, 289, 1922.

glaubhaft erscheint, wenn das Zentralatom eine KZ betätigt, die kleiner als die maximale ist, also die Raumerfüllung fortfällt. Gerade diese Isomerien machen es vielmehr sehr wahrscheinlich, daß die koordinative Bindung durch eine unpolare, gerichtete Kraft verursacht wird. Trotzdem enthält, wie wir meinen, Kossels Theorie der Komplexverbindungen einen berechtigten Kern, nur glauben wir, ihr nicht allgemeine Gültigkeit zuerkennen zu dürfen.

Ferner hat man versucht, die Besetzungszahlen des Bohr-Main-Smith-Stonerschen Systems heranzuziehen. Teilweise liegen die Arbeiten vor der durch Main Smith und Stoner eingeführten Modifikation und konnten daher nicht erfolgreich sein, teilweise handelt es sich nur um gelegentliche Andeutungen und Vermutungen dieser beiden letzten Autoren selbst [1]). Gerade auf Grund neuerer Modifikationen der Vorstellungen über den Aufbau der Elektronengruppen im Atom [2]) scheint uns aber ein neuer Versuch in dieser Richtung wünschenswert.

5. Betrachten wir das Co-Atom, das danach die Elektronenanordnung

	1_{11}–2_{22}	3_{11}	3_{21}	3_{22}	3_{32}	3_{33}	4_{11}
27 Co	10	2	2	4	1	6	2

besitzt, so zeigt sich, daß die Teiluntergruppe (TUG) 3_{33} durch sechs Elektronen voll aufgefüllt ist. Das machte sich auch schon in dem großen Unterschied zwischen Co^{3+} und Fe^{3+} bemerkbar, bei dem das noch nicht der Fall sein kann. So existieren keine stabilen Verbindungen erster Ordnung des Co^{3+}, Co ist dreiwertig nur in Komplexen beständig, und daher mußten wir in Ziffer 2 von einem Salz des Co^{2+} ausgehen. Betrachten wir nun diese Elektronenanordnung, so drängt sich eine Deutung des Wesens der koordinativen Bindung förmlich auf. Im Co^{2+} sind nur die beiden Elektronen der 4_{11}-TUG abgegeben, die sechs Elektronen der vollen 3_{33}-TUG sind jetzt die äußersten des Ions. Wir wollen daher versuchsweise annehmen, daß sie zur koordinativen Bindung Anlaß geben; erst nach ihrer Beanspruchung im Komplex wird die Abgabe des 3_{32}-Elektrons möglich.

Um diese Annahme zu prüfen, stellen wir folgende beiden Sätze auf.

I. Die koordinative Bindung ist unpolarer Natur; sie wird durch die Elektronen der äußersten abgeschlossenen UG oder TUG des Zentralatoms veranlaßt.

---

[1]) Literaturangaben in H. G. Grimm, l. c., Ziffer 42.

[2]) Vgl. H. Lessheim und R. Samuel, ZS. f. Phys. **40**, 220, 1926 und **42**, 614, 1927, zitiert als I. und II.

II. Diese Elektronen können von Atomen oder Atomgruppen, die zu edelgasähnlichen Konfigurationen aufgebaut sind, koordinativ beansprucht werden.

Der zweite Satz gibt im wesentlichen die bekannte Tatsache des Valenzausgleichs der Komplexe wieder. Uns scheint jedoch die Tatsache, daß z. B. nicht das Cl-Atom, sondern das Cl^--Ion als Partner der koordinativen Bindung auftritt, charakteristischer zu sein. Denn auch im Cl^--Ion bilden die Außenelektronen eine vollständige TUG. Die Partner der koordinativen Bindung sind stets entweder Moleküle wie (NH_3) oder negative Ionen wie Cl^- oder endlich Gruppen wie $(CN)^-$ oder $(NO_2)^-$, die gleichfalls Elektronen zur Vervollständigung der Anordnung ihrer Außenelektronen aufgenommen haben. Deshalb haben wir uns schon seit langem daran gewöhnt, sie als edelgasähnlich zu bezeichnen [1]. Spricht man die Forderung einer abgeschlossenen Anordnung der Außenelektronen bei den Liganden aus, so ist der Valenzausgleich ihre notwendige Folge.

Der erste Satz enthält die neue Annahme, die wir aus dem Aufbauschema der „ausgezeichneten Zustände" ableiten. Im folgenden wollen wir prüfen, wie weit sich diese einfachste Annahme den von der Komplexchemie gesammelten Tatsachen gegenüber bewährt. Eine solche Nachprüfung kann durch zwei Methoden erfolgen. Wir können zunächst qualitativ die Forderung stellen, daß unser Ansatz eine Systematik der Komplexe liefert. Ferner aber kann man versuchen, die quantitativen Gesetzmäßigkeiten der Komplexchemie aus ihm abzuleiten. In dieser ersten Notiz werden wir den Schwerpunkt der Darlegung noch in einer qualitativen Systematik sehen (Teil II), jedoch auch bereits an dem Beispiel der diamagnetischen Suszeptibilität der komplexen Salze auf gewisse quantitative Gesetzmäßigkeiten hinweisen können (Teil III).

II.

6. Mit voller Absicht haben wir in Teil I dieser Mitteilung die Vorgänge bei der Bildung eines typischen Komplexes noch einmal kurz geschildert. Wir haben bei näherer Betrachtung der verschiedenen Typen, die in der Komplexchemie auftreten, durchaus den Eindruck, als ob keineswegs ihnen allen eine gleiche Art der Bindung zugeordnet werden könnte. Nach dem großen Fortschritt, den Werners Systematik gebracht

---

[1]) Vgl. I. Langmuir, Journ. Amer. Chem. Soc. **41**, 919, 1919, ferner H. G. Grimm, l. c.

hatte, lag es nahe, überall dort, wo sich ein positiver Kern mit vier oder sechs Partnern verband, den gleichen Bindungstyp wie in den isolierbaren Metallammoniakaten anzunehmen; allmählich ist der Begriff des Komplexes auf eine große Zahl von Verbindungen ausgedehnt worden, die von größerer Stabilität als andere Verbindungen des gleichen Elements zu sein scheinen, ohne daß die experimentell faßbaren Tatsachen immer dazu gezwungen hätten, diese Verbindungen den typischen Komplexen gleichzusetzen. In dieser nicht immer recht motivierten Ausdehnung des Begriffes des Komplexes sehen wir den hauptsächlichen Grund dafür, daß es bisher an ausreichenden Versuchen fehlt, dieses Gebiet für die Atomphysik zu erschließen.

Wir beschränken uns daher im folgenden auf solche Moleküle, deren KZ durch experimentelle Tatsachen ganz eindeutig festgelegt ist. Durch Pfeiffer[1]) u. a. ist der Begriff der KZ auch in das Gebiet der Kristallstruktur eingeführt worden, doch werden wir diese Theorie zunächst unberücksichtigt lassen und erst im Abschnitt 15 besprechen. Wir wollen vorerst lediglich solche isolierten Moleküle betrachten, bei denen die koordinative Struktur mit Sicherheit am einzelnen Molekül nachgewiesen werden kann. Die festen kristallwasserhaltigen Salze, feste Ammoniakate, Doppelsalze usw., werden hierdurch vorläufig ausgeschlossen. Wie wir später zeigen werden, bestehen auch hier auffällige Übereinstimmungen mit unseren Annahmen. Ferner wollen wir eine Anzahl von Verbindungen ausschließen, die sich zwar gut in das durch die beiden Sätze des Abschnitts 5 umrissene Schema einfügen, bei denen aber keine unbedingte Notwendigkeit besteht, die koordinative Form der Bindung anzunehmen. Auch auf sie, vornehmlich die Sauerstoffsäuren, kommen wir in Abschnitt 14 zurück. Vielmehr wollen wir von den Verbindungen ausgehen, bei denen die Erfahrung zur Annahme der koordinativen Bindung im Einzelmolekül zwingt, und deren Aufbau sich ähnlich wie der geschilderte des Hexammin-Kobaltichlorids vollzieht. Diese wollen wir abkürzend „echte Komplexe“ nennen.

7. Der Nachweis der koordinativen Bindung der Liganden in isolierten Molekülen kann unter anderem auf dem Wege durch gewisse chemische Reaktionen erfolgen. Wenn z. B. das Kation des Chloropentammin-Kobaltichlorids $[ClCo(NH_3)_5]Cl_2$ ein echter Komplex ist, müssen sich an ihm zwei verschiedene Arten der Bindung der Chlorionen bemerkbar machen. Das ist in der Tat der Fall. Durch Silber-

[1]) P. Pfeiffer, ZS. f. anorgan. Chem. **92**, 376, 1915; **97**, 161, 1916.

nitrat, das stets nur negative Chlorionen fällt, werden nur zwei Cl^- ausgeschieden, eines ist für $AgNO_3$ nicht angreifbar. Ferner lassen sich häufig eindeutige Schlüsse aus dem Ionisationszustand, dem Molekulargewicht, der Leitfähigkeit oder den Überführungszahlen ziehen.

Von ganz besonderer Bedeutung sind dabei die Erscheinungen der Isomerie, da die verschiedenen Eigenschaften mancher Stoffe mit gleicher Zusammensetzung direkte Aussagen über die räumliche Lage der Liganden im Komplex gestatten. So kennen wir z. B. zwei isomere Dibromotetrammin-Kobaltisalze von der Formel $[Br_2Co(NH_3)_4]X$, ein (grünes) Praseosalz und ein (violettes) Violeosalz. Nimmt man die Verteilung der Liganden raumsymmetrisch an den Ecken eines Oktaeders an, so ergeben sich geläufigerweise in der Tat zwei Möglichkeiten: die beiden Br-Atome können zueinander in Kanten- oder Diagonalenstellung stehen. Nun kann das eine Salz aus dem entsprechenden Carbonato-Tetrammin-Kobaltisalz $[(CO_3)Co(NH_3)_4]X$ gewonnen werden, in dem die beiden Br-Atome durch den Rest (CO_3) ersetzt sind. Dieser nimmt hier wie immer zwei Koordinationsstellen in Anspruch und diese können nur nebeneinander liegen. Durch Behandlung mit Bromwasserstoffsäure geht aus ihm das violette „cis"-Salz hervor, für das Praseosalz ist dadurch gleichzeitig die „trans"-Stellung festgelegt. In dieses lagert sich das Violeosalz allerdings sehr leicht um. In ähnlicher Weise kann man auf die Konstitution der Komplexe vieler Verbindungen schließen. Für uns ist noch die Tatsache wichtig, daß bei der KZ 4 Isomerieerscheinungen eines Komplexes $[MeA_2B_2]$ nur dann möglich sind, wenn die vier Liganden in einer Ebene angenommen werden, bei räumlicher Anordnung (Tetraeder) ist eine Isomerie unmöglich. So zeigt Pt als vierwertiges Zentralatom sowohl die KZ 6 wie 4, und zwar treten im zweiten Falle zwei Isomeriefälle auf, z. B. beim $[Cl_2Pt(NH_3)_2]$. Hier muß der Versuch, die KZ auf Gründe der Raumgeometrie und Raumerfüllung und damit die koordinative Bindung auf Coulombsche Kräfte zurückzuführen, auf recht ernste Schwierigkeiten stoßen. Andererseits muß unsere Annahme, wenn sie sich bewährt, durch die Identifizierung von Elektronenbahn und Koordinationsstelle zu Aussagen über die räumliche Fixierung der „Bahnen" selbst führen.

8. Es gibt bisher nicht allzu viele Elemente, die isolierbare Komplexe liefern. Wir beginnen mit der Reihe Sc bis Ni. In Tabelle 1 geben wir zunächst die KZ der Elemente. Die Komplexverbindungen des V sind

nur in kristallisierter Form bekannt, doch in diesem Falle schien uns der Analogieschluß bei der großen Verwandtschaft und Ähnlichkeit vom Cr auf das V gestattet.

Tabelle 1.

	KZ	Typische Verbindung
V^{2+}	6	$K_4[V(CN)_6]$
V^{3+}	6	$K_3[V(CN)_6]$
V^{4+}	(4?)	$[VCl_4]$
V^{5+}	4	$H_3[VO_4]$
Cr^{2+}	6	$[Cr(H_2O)_6]Cl_2$ $K_4[Cr(CN)_6]$
Cr^{3+}	6	$[Cr(NH_3)_6]Cl_3$ $K_3[Cr(CN)_6]$
Cr^{6+}	4	$H_2[CrO_4]$, $H_2[Cr(CrO_4)_4]$
Mn^{2+}	6	$[Mn(NH_3)_6]Cl_2$ $K_4[Mn(CN)_6]$
Mn^{3+}	6	$K_3[MnCl_6]$ $K_3[Mn(CN)_6]$
Mn^{4+}	6	$[MnCl_6](NH_4)_2$
Mn^{6+}	4	$K_2[MnO_4]$
Mn^{7+}	4	$K[MnO_4]$
Fe^{2+}	4 und 6	$H_2[FeCl_4]$, $K_4[Fe(CN)_6]$
Fe^{3+}	6	$K_3[Fe(CN)_6]$
Fe^{6+}	4	$Ba[FeO_4]$
Co^{2+}	4 und 6	$[CoCl_2(NH_3)_2]$, $[Co(NH_3)_6]Cl_2$, $K_4[Co(CN)_6]$
Co^{3+}	6	$[Co(NH_3)_6]Cl_3$, $K_3[Co(CN)_6]$
Ni^{2+}	4 und 6	$K_2[Ni(CN)_4]$, $[Ni(NH_3)_6]Br_2$
Ni^{4+}	—	— [1]
Cu^{2+}	4 und 6	$[Cu(NH_3)_4](NO_3)_2$, $K_2Pb[Cu(NO_2)_6]$

Zunächst möchte man fast meinen, das Auftreten höherer und niederer KZ wäre keiner Regel unterworfen. Eine niedrigere KZ, als für das betreffende Element maximal möglich ist, finden wir bald bei den höheren, bald bei den niederen Oxydationsstufen des Zentralatoms. Vergleichen wir jedoch die KZ mit dem Schema der ausgezeichneten Zustände, so wird sofort ersichtlich, daß hier eine einfache Gesetzmäßigkeit herrscht. In diesem Schema gehören die Elemente Fe, Co und Ni eng zusammen, da bei ihnen die 3_{33}-TUG mit sechs Elektronen voll aufgefüllt ist. Dieses Kennzeichen verliert jedoch für Fe^{3+} und Fe^{6+} seine Gültigkeit, da bei ihnen die Anzahl der unbeteiligten Außenelektronen naturgemäß kleiner als sechs ist. Diese beiden gehören also zu der Klasse der vorhergehenden Elemente, bei denen die Elektronen der 3_3-UG lediglich in der 3_{32}-TUG angeordnet sind. Im besonderen war den Stufen Mn^{2+} und Fe^{3+} die Anordnung des neutralen V, dem Cr^{3+} und Mn^{4+} die des V^{2+} zugeordnet [2]. Unter Berücksichtigung dieser Verhältnisse erhalten wir die Tabelle 2.

[1]) Ni^{4+} ist bisher nur in Verbindungen mit der Carbonylgruppe bekannt. Die Konstitution dieser Moleküle ist noch sehr zweifelhaft. Wir wollen es der Vollständigkeit halber anführen, da seine Suszeptibilität gemessen ist.

[2]) Vgl. I, Seite 234; III, Abschnitt 21.

Tabelle 2.

	Anzahl der $n_{k_1 k_2}$-Elektronen							Beobachtet als	KZ	
	$1_{11}-2_{22}$	3_{11}	3_{21}	3_{22}	3_{32}	3_{33}	4_{11}			
V^{5+} . . .	10	2	2	4	—	—	—		4	—
V^{4+} . . .	10	2	2	4	1	—	—		(*4*?)	—
V^{3+} . . .	10	2	2	4	2	—	—		—	6
V^{2+} . . .	10	2	2	4	3	—	—		—	6
23 V . . .	**10**	**2**	**2**	**4**	**3**	—	**2**		—	—
Cr^{6+} . .	10	2	2	4	—	—	—		4	—
Cr^{3+} . .	10	2	2	4	3	—	—	paramagn.	—	6
Cr^{2+} . .	10	2	2	4	*4*	—	—		—	6
24 Cr . . .	**10**	**2**	**2**	**4**	**5**		**1**		—	—
Mn^{7+} . .	10	2	2	4	—	—	—		4	—
Mn^{6+} . .	10	2	2	4	*1*	—	—		4	—
Mn^{4+} . .	10	2	2	4	3	—	—		—	6
Mn^{3+} . .	10	2	2	4	*4*	—	—		—	6
Mn^{2+} . .	10	2	2	4	3	—	2		—	6
25 Mn . . .	**10**	**2**	**2**	**4**	**5**		**2**		—	—
Fe^{6+} . .	10	2	2	4	—	—	2		4	—
Fe^{3+} . .	10	2	2	4	3	—	2	paramagn.	—	6
Fe^{2+} . .	10	2	2	4	—	6	—	diamagn.	4	6
26 Fe . . .	**10**	**2**	**2**	**4**	—	**6**	**2**	*diamagn.*	—	—
Co^{3+} . .	10	2	2	4	—	6	—	diamagn.	—	6
Co^{2+} . .	10	2	2	4	1	6	—	paramagn.	4	6
27 Co . . .	**10**	**2**	**2**	**4**	**1**	**6**	**2**		—	—
Ni^{4+} . .	10	2	2	4	—	6	—	diamagn.	—	(*6*?)
Ni^{2+} . .	10	2	2	4	2	6	—	paramagn.	4	6
28 Ni . . .	**10**	**2**	**2**	**4**	**2**	**6**	**2**		—	—
Cu^{2+} . .	10	2	2	4	3	6	—	paramagn.	4	6
Cu^{+} . . .	10	2	2	4	4	6	—	diamagn.	—	—
29 Cu . . .	**10**	**2**	**2**	**4**	**4**	**6**	**1**		—	—
Zn^{2+} . .	10	2	2	4	4	6	—		—	6
30 Zn . . .	**10**	**2**	**2**	**4**	**4**	**6**	**2**		—	—

In ihr ist zunächst die Elektronenanordnung der Elemente gegeben, dann diejenige ihrer verschiedenen Stufen, wobei alle beanspruchten Elektronen auch als abgelöst angesehen wurden, um die Übersicht deutlicher zu machen. Die dabei für die Ionen angegebene Anordnung der Außenelektronen ist die, die wir schon in I und III als die plausibelste bezeichnet haben, ohne daß wir damit etwas Endgültiges aussagen wollen. Besonders unsichere Ziffern haben wir in Kursivschrift angegeben. Die Rubrik der magnetischen Beobachtungen besprechen wir erst im dritten Teil dieser Mitteilung und wenden uns sofort der letzten Spalte zu, die die KZ enthält. Jetzt können wir das Auftreten der verschiedenen KZ sofort in folgende Regeln zusammenfassen:

a) In der ersten Klasse, bei der die 3_{33}-TUG leer ist, ist die KZ **6** bei besetzter, 4 bei leerer 3_{32}-TUG.

b) Nebeneinander treten die KZ 4 und 6 nur in der zweiten Klasse auf, bei der die 3_{33}-TUG voll besetzt ist.

Hierbei haben wir lediglich das Mn^{6+} nicht berücksichtigt. Es hat die KZ 4, obwohl noch ein Elektron in der 3_{32}-TUG steht. V^{4+} scheint sich ähnlich zu verhalten, doch ist hier noch einiges unsicher. Wir wissen aber nicht, ob das eine Außenelektron des Mn^{6+} in dieser Bahn oder ob es nicht vielleicht in der 4_1-Bahn gebunden ist. Auch ist es im Atomverband bereits sehr gelockert, denn der Übergang zum Mn^{7+} erfolgt außerordentlich leicht. Wir glauben also, daß es recht plausibel erscheint, auf das Mn^{6+} keinen sonderlichen Wert zu legen. Man muß dabei bedenken, daß die Fragen, die wir hier erörtern, vornehmlich Energiefragen sind. Die formale Methode, die wir benutzen, ist nur deshalb berechtigt, weil die formal in einer Gruppe stehenden Elektronen auch energetisch zusammengehören und sich von denen anderer Gruppen energetisch unterscheiden [1]). Das kann beispielsweise durch die Ablösungsarbeit direkt gemessen werden. So ist Mn^{6+} nicht von so prinzipieller Bedeutung. Übergänge sind im Gegenteil zu erwarten.

9. Die Elemente V bis Ni zerfallen also auch in der Komplexchemie in die beiden gleichen Klassen, die bereits für die Bildung der Moleküle erster Ordnung aufgefunden und als notwendig erkannt waren [2]). Die eine enthält die Elemente bis zum Mn einschließlich des Fe^{3+} und Fe^{6+}, die zweite die Elemente von Fe ab. Bei den letzteren führen wir die koordinative Bindung auf die 3_{33}-Elektronen zurück. Bei den ersten machen wir gleichfalls die äußerste abgeschlossene Konfiguration dafür verantwortlich, also die 3_{21}- und 3_{22}-TUG.

Wir beginnen mit der ersten Klasse und erinnern uns daran, daß die 3_3-Bahnen infolge der Gleichheit ihrer Haupt- und Nebenquantenzahl Kreisbahnen sind. Dagegen sind die 3_2-Bahnen näherungsweise Ellipsen. Diese zwei und vier Elektronen der 3_2-UG sind es, die nach unserer Annahme die koordinative Bindung veranlassen. Für die KZ 6 nehmen wir das Zusammenwirken aller sechs Elektronen, für die KZ 4 nur das der vier Elektronen der 3_{22}-TUG an. Zwischen diesen beiden TUG scheint also ein Stabilitätsunterschied zu bestehen, derart, daß die zwei Elektronen der 3_{21}-TUG weniger leicht koordinativ beansprucht werden können.

---

[1]) Vgl. hierzu III, Abschnitt 18.
[2]) Vgl. I, S. 233ff. bzw. III, Abschnitt 21.

Die Regel besagt, daß die schwerer zu beanspruchenden Elektronen nur bei geringer effektiver Kernladung mit in Tätigkeit treten, bei hoher Kernladung jedoch nicht mehr. Bei Ellipsenbahnen ist der Einfluß der vergrößerten effektiven Kernladung des weiter ionisierten Atoms leicht einzusehen.

Bei den Elementen der zweiten Klasse sind die für die koordinative Bindung in Betracht kommenden Elektronen sämtlich in der 3_{33}-TUG angeordnet. Die KZ 4 muß dadurch zustande kommen, daß unter geeigneten Bedingungen nur vier der sechs 3_{33}-Elektronen wirksam werden. Dazu führen uns die Erscheinungen der Isomerie, wie sie in dieser Reihe z. B. bei Co beobachtet werden. Sie lassen darauf schließen, daß die Bahnen dieser sechs Elektronen im Komplex so angeordnet sind, daß die Liganden bei der KZ 6 raumsymmetrisch an den Ecken eines Oktaeders liegen; beim Übergang zur KZ 4 werden zwei diametral gegenüberliegende Liganden so abgelöst, daß die vier zurückbleibenden wie vorher in einer Ebene liegen. Wir entnehmen daraus, daß in beiden Fällen die Elektronen der gleichen TUG verantwortlich zu machen sind. Es hat den Anschein, als würden bei größerer Anziehung des Kerns die KZ 6, bei schwächerer Anziehung und bei Besetzung der 3_{32}-TUG die KZ 4 bevorzugt. Der Unterschied im Verhalten gegenüber der ersten Klasse ist möglicherweise darauf zurückzuführen, daß die bei der Komplexbildung beanspruchten Bahnen im einen Falle Ellipsen, im anderen Falle Kreisbahnen sind, während der Wechsel in der KZ beide Male durch Kreisbahnen verursacht wird, die mithin zu den beeinflußten Bahnen in verschiedenem Verhältnis stehen.

10. Genau die gleichen Verhältnisse finden wir in den anderen Übergangsreihen. Komplexbildung isolierter Moleküle ist nur bei den Elementen Mo bis Pd und W bis Pt bekannt. Aus dem Schema der ausgezeichneten Zustände geht hervor, daß in der fünften Periode Ru^{2+}, Rh^{2+}, Rh^{3+} und Pd^{4+} in der Zwischenschale lediglich die sechs Elektronen der vollständigen 4_{33}-TUG besitzen. Sie alle betätigen die KZ 6. Pd^{2+} besitzt außerdem noch zwei Elektronen in der 4_{32}-TUG und wieder die KZ 4. Von den Elementen mit unbesetzter 4_{33}-TUG, bei denen wir die koordinative Bindung entsprechend auf die 4_2-Elektronen zurückführen, kennen wir die KZ 6 bei Ru^{3+}, Mo^{2+} und Mo^{4+} mit besetzter 4_{32}-TUG, während Mo^{6+}, bei dem die Zwischenschale wieder vollständig von Elektronen entblößt ist, auch wieder nur die KZ 4 betätigt. Die KZ 8 bei Mo^{4+} scheint neuerdings wieder unsicher zu sein. Sie würde auf das Wirksamwerden der beiden 4_{11}-Elektronen schließen lassen. Bei

den Elementen W bis Pt wiederholen sich die gleichen Verhältnisse nochmals. Die Regeln gelten also (wenn man in ihnen an Stelle der Hauptquantenzahl 3 die Laufzahl n benutzt) in gleicher Weise für alle drei Reihen der Übergangselemente.

11. Was die Bindungsfestigkeit der Komplexe angeht, so möchten wir uns zunächst mit einem ersten lediglich orientierenden Überblick begnügen. Die bisher betrachteten Elemente der Übergangsreihen wurden zuerst behandelt, weil sich unter ihnen die befinden, bei denen die Neigung zur Komplexbildung besonders auffällig hervortritt. So ist Co, auf das wir uns bezogen, einer der stärksten Komplexbildner. Für uns ist das eine direkte Folge aus unserer Annahme. Wir führen die koordinative Bindung auf Elektronen vollständig abgeschlossener TUG zurück; aber vollständig abgeschlossene TUG in relativ so labiler Lage wie die $n_{3\,3}$-TUG am Ende der Übergangsreihen sind bei den Elementen ohne Zwischenschale naturgemäß nicht zu finden. Die nächstliegende vollständige Konfiguration muß bei ihnen weniger angreifbar sein, und sie tritt am Ende der kleinen Perioden auch erst bei höher ionisierten Atomen an die Oberfläche, während sie am Ende der Übergangsreihen schon in den zwei- und dreiwertigen Atomen zur äußersten Schale wird. Ein ähnliches Verhalten scheinen häufig gerade die Elemente aufzuweisen, bei denen eine TUG der Zwischenschale voll besetzt ist und demzufolge ein Teil der Valenzelektronen erst im Komplex beansprucht werden kann. Darauf dürfte in der Hauptsache die dem Chemiker geläufige Regel zurückzuführen sein, daß die Komplexbildung umso stärker erfolgt, je schwächer die entsprechende Hauptwertigkeit ist. Die Ausnahmen von ihr bilden gerade die Elemente unserer ersten Klasse, bei denen sich die Valenzelektronen außerhalb der zur koordinativen Bindung benutzten UG befinden. So ist — im Gegensatz zum Verhalten des Co — die dreiwertige Stufe des Cr sowohl in Molekülen erster wie zweiter Ordnung besonders stark.

12. Wir gehen nun zu den Elementen der kleinen Perioden und ihren Homologen über. Das komplexchemische Verhalten ist bei ihnen noch weniger erforscht. Das hängt mit dem Umstand zusammen, daß bei ihnen die Komplexbildung aus dem soeben erwähnten Grunde nicht so auffällig und stark hervortritt wie bei den bisher besprochenen Elementen der Übergangsreihen.

In Tabelle 3 und 4 geben wir die KZ der betreffenden Elemente der vierten und fünften Periode, soweit sie in isolierten Molekülen bekannt sind. Die, die lediglich auf Sauerstoffsäuren zurückgehen, haben

wir in Kursivschrift eingesetzt und wollen über sie weiter unten sprechen. Wenn wir von ihnen absehen, finden wir lediglich die KZ 6. Die Atome, die sie betätigen, haben dabei fast ausnahmslos ihre sämtlichen Außenelektronen verloren, und die n_{33}-UG, auf deren sechs Elektronen wir die KZ 6 hier zurückführen, ist hierdurch angreifbar geworden. Lediglich Se betätigt bereits in der vierwertigen Stufe die KZ 6. Doch nimmt gerade Se in mehrfacher Hinsicht zusammen mit Br eine Sonder-

Tabelle 3.
Koordinationszahlen der Zentralatome isolierbarer Komplexe der Elemente Zn bis Kr.

Zentralatom .	Zn^{2+}	Ga^{3+}	Ge^{4+}	Ge^{2+}	As^{5+}	Se^{6+}	Se^{4+}	Br	Kr
KZ	6	6	6	—	*4*	*4*	6	—	—

Tabelle 4.
Koordinationszahlen der Zentralatome isolierbarer Komplexe der Elemente Cd bis Xe.

Zentralatom .	Cd^{2+}	In	Sn^{4+}	Sn^{2+}	Sb^{5+}	Sb^{3+}	Te^{6+}	J^{7+}	Xe
KZ	6	—	6	—	6	—	6	6	—

stellung ein. So fehlt beim Selen das Selentrioxyd SeO_3, während das analoge Schwefel- bzw. Tellurtrioxyd SO_3 bzw. TeO_3 sich verhältnismäßig leicht bildet und auch ziemlich beständig ist. Beim Brom, dem Nachbarn des Selens, fehlt ebenfalls eine Brom-Sauerstoffverbindung, während Chlor- und Jodoxyde bekannt sind. Ebenso ist die Überbromsäure $HBrO_4$ unbekannt, während Überchlorsäure $HClO_4$ und Überjodsäure HJO_4 oder H_5JO_6 verhältnismäßig beständige Verbindungen sind. Wenn wir auch noch nicht mit Bestimmtheit angeben können, worin diese Ausnahmen begründet sind, so ist doch ersichtlich, daß die vierwertige Stufe des Se nicht nur in der koordinativen Bindung vor der sechswertigen ausgezeichnet ist.

Indem wir berücksichtigen, daß manche KZ noch nicht gefunden sein können, daß aber z. B. das Sb^{5+} darauf schließen läßt, daß auch bei As^{5+} die KZ 6 möglich sein wird, fassen wir das Resultat zusammen und sagen, daß am Ende der großen Perioden die Atome nach Verlust der Außenelektronen mit Hilfe der sechs dann außen liegenden Elektronen der abgeschlossenen Restkonfiguration sechs Liganden koordinativ zu binden vermögen. Die Lockerung aller Elektronen der n_3-UG (insgesamt 10) scheint energetisch nicht zulässig zu sein[1]. Auf jeden Fall

[1] Dort, wo die Säuren (siehe unter Abschnitt 14) zur KZ 4 zwingen, weil sie den echten Komplexen zugeordnet werden müssen, könnte man auch an die vier Elektronen der n_{32}-TUG denken.

steht unsere Annahme mit der Erfahrung wieder in überraschender Übereinstimmung und liefert für die echten Komplexe die Systematik, die Werner lange vorher aufgebaut hat.

13. Die Probe für unsere Anschauung bilden naturgemäß die Elemente der zweiten Periode. Auf Grund unserer Annahme können wir bei ihnen für Verbindungen, in denen sie ihre maximale positive Valenzzahl betätigen, lediglich die KZ 2 fordern, denn die dann allein abgeschlossen zurückbleibende 1_{11}-TUG besitzt nicht mehr als zwei Elektronen. Vom B ab kann auch die KZ 4 auftreten, wenn die Elemente eine geringerwertige positive Stufe oder negative Wertigkeiten betätigen. Nun ist es eine geläufige Tatsache, daß gerade in der zweiten Periode die KZ 4 die Rolle spielt, die in den anderen Perioden von der KZ 6 eingenommen wird. Wir beschränken uns zunächst wieder auf „echte Komplexe", bei denen wir die KZ am einzelnen Molekül feststellen können. In Tabelle 5 stellen wir diese Werte zusammen und konstatieren, daß sie unserer obigen Forderung vollkommen entsprechen. Allein das $H[BF_4]$

Tabelle 5.
Koordinationszahlen der Zentralatome isolierbarer Komplexe der Elemente der zweiten Periode.

Zentralatom .	Li	Be	B^{3+}	C^{4-}	N^{3-}	O^{2+}	Cl^{7+}	Ne
KZ	—	—	(4?)	4	4	4	4	—

scheint eine Ausnahme zu bilden und ist überhaupt der einzige Fall eines isolierbaren Komplexes, der in die Systematik nicht paßt, die unsere Annahme festlegt. Allein dieser Widerspruch scheint uns leicht aufklärbar zu sein. Fluor tritt nirgends einatomig auf, es bildet immer bimolekulare Verbindungen. So kommt es nicht als HF, sondern als H_2F_2 vor. Nur in dieser Fluorverbindung zeigt B die, wie wir meinen, nur scheinbare KZ 4, eine Verbindung $X[BCl_4]$ existiert nicht mehr. Ferner bildet F mit Be ein Molekül $K_2(BeF_4)$, während auch hier ein Molekül $X_2(BeCl_4)$ nicht zu finden ist. Wir halten uns also für berechtigt, auch in der Borfluorwasserstoffsäure das F als zweiatomig anzusehen und ihr die Konstitution $H[B(F_2)_2]$ zuzuschreiben, wodurch auch diese im ganzen periodischen System einzig vorkommende Ausnahme genau unserer Forderung angepaßt wird.

14. Wir wollen nun noch kurz auf diejenigen Verbindungen eingehen, die wir nicht zu den echten Komplexen gerechnet hatten. Die erste Klasse von ihnen sind diejenigen, deren Konstitution sowohl durch die Systematik Werners als auch durch die Valenztheorie allein



zwanglos beschrieben werden kann. Wir sagten bereits oben, daß im Grunde heute nicht recht einzusehen ist, warum sie unbedingt in die gleiche Klasse wie die echten Komplexe gerechnet werden müssen. Zunächst ist festzustellen, daß die prinzipiellen Gründe, die Werner gegen die Valenztheorie anführt, heute sämtlich überholt sind. So, wenn er als Grund gegen sie geltend macht, daß sie bestimmte Vorstellungen über Bau und Gestalt der Atome zur Voraussetzung habe. Auch der zweite Grund, das Auftreten von Wertigkeiten, die in den niederen Stufen ungesättigt bleiben, ist heute als Folge der Atomkonstitution leicht erklärlich[1]). Wenn wir also die grundsätzliche Argumentation Werners heute ablehnen müssen, müssen wir wieder fragen, welche experimentellen Tatsachen für die Annahme des echten Komplexcharakters solcher Verbindungen sprechen.

Als typische Sauerstoffsäure betrachten wir hier die Schwefelsäure, deren Konstitution in Werners Systematik durch die Formel $H_2[SO_4]$ beschrieben wird. Nun ist es richtig, daß die beiden H-Atome leicht vom Säurerest abgelöst werden können. Aber andererseits ist auch die Abspaltung der Hydroxylgruppen, die die Valenztheorie annehmen muß, durchaus möglich, wie z. B. die Bildung des Sulfurylchlorids, SO_2Cl_2, aus Schwefelsäure, $SO_2(OH)_2$, und Chlorwasserstoff beweist. Die leichte Ablösbarkeit der — nach Werner — in „2. Sphäre" gebundenen positiven Ionen ist kein unbedingt zwingender Beweis. Für H hat z. B. Grimm[2]) darauf hingewiesen, daß die Sonderstellung des H^+-Ions damit im Zusammenhang stehen kann, daß es nur aus einem Atomkern besteht, dem sämtliche Elektronen fehlen, und er nimmt an, daß das H^+ innerhalb der Elektronenkonfiguration seiner Partner eingelagert werden kann. Und Werner[3]) selbst mußte gerade in diesen Fällen eine Umlagerung in „gewöhnliche Valenzverbindungen" annehmen. Unser Schema kann fast alle diese Säuren und vornehmlich alle, bei denen die O-Atome durch andere Liganden ersetzbar sind, gleichfalls beschreiben. Wir möchten sie aber trotzdem mangels zureichender experimenteller Gründe nicht den echten Komplexen zuordnen.

15. Ferner möchten wir Erscheinungen wie die Aufnahme von Kristallwasser, Kristallammoniak, Kristallalkoholen usw. aus der Gruppe der echten Komplexe ausscheiden. Das bedarf keiner besonderen Motivierung. Man hat diese Körper stets mehr den Lösungen

---

[1]) Vgl. III.

[2]) l. c.

[3]) l. c. S. 42 der 4. Aufl.

und Gemischen als den echten Verbindungen zugerechnet. Nun ist es ja selbstverständlich, daß auch dann, wenn man die koordinative Bindung als Kopplung der Partner durch Elektronen deutet, deren Bahn in beider Kraftfeld liegt, es nicht ohne Einfluß sein kann, ob die Liganden neutral oder geladen sind. Das wird bei der Behandlung quantitativer Probleme zu berücksichtigen sein, und weiter unten sehen wir in der Änderung der Suszeptibilität diamagnetischer Komplexe bei Ersetzung der Neutralteile durch Säurereste ein erstes Beispiel hierfür. Bei den Kristallen möchten wir nun ganz im Sinne Kossels das Wirken der elektrostatischen Kräfte allein annehmen. Hier fallen die oben angeführten Gründe fort, in der Tat werden variable Mengen Kristallwasser aufgenommen, in irgend einem speziellen Fall etwa 1 bis 6 Moleküle. Eine durch elektrostatische Gesetze schwer erklärbare Bevorzugung etwa zweier verschiedener KZ oder raumgeometrisch schwer faßbare Isomerien bei der niederen KZ usw. finden nicht statt. Die Beschränkung der Kristallwasseraufnahme durch eine Maximalzahl kann aber durch raumgeometrische Überlegungen geleistet werden. Nehmen wir z. B. mit W. Biltz[1]) an, daß die Kristallwassermoleküle in den Lücken besonders der Ionengitter angelagert werden, so müssen die einzelnen Moleküle in Zwangslagen kommen, aus denen man diese Gesetzmäßigkeiten ableiten kann.

Zwischen diesen vermutlich elektrostatisch zu betrachtenden Molekülen und den echten Komplexen bestehen Übergänge. Den Typ eines solchen Übergangs stellen vielleicht Verbindungen wie (LiJ_3) dar. Nach unserem Schema können nur 2 J-Atome koordinativ gebunden sein, denn nur 2 der 3 Elektronen des Li bilden eine abgeschlossene TUG, das dritte ist das Valenzelektron, das bei der heteropolaren Bindung abgegeben wird. Nun sind wirklich 2 J-Atome ganz anders gebunden als das dritte und können z. B. mit CS_2 ausgeschüttelt werden. Gerade diese leichte Ablösbarkeit spricht aber wieder gegen den Charakter der (LiJ_3) als eines echten Komplexes, denn auf Grund unserer Vorstellung müssen wir im allgemeinen annehmen, daß die Liganden eines echten Komplexes, die durch Elektronen der inneren Bahnen gehalten werden, schwerer ablösbar sind als die Atome in zweiter Sphäre (übrigens in Übereinstimmung mit der Erfahrung). Nun sind aber diese beiden J-Atome nicht zu edelgasähnlichen Konfigurationen aufgebaut, sind nicht geladen, sondern neutral, und daher ist diesem Molekül möglicherweise eine Zwischenstellung anzuweisen.

---

[1]) W. Biltz, ZS. f. anorg. Chem. **143**, 231, 1924.

Interessant sind in diesem Zusammenhang auch die Hydrate, die man bei einigen Edelgasen neuerdings nachgewiesen hat[1]). Die Edelgase sind dabei nicht ionisiert, hier also können die elektrostatischen Kräfte zur Erklärung der Bindung kaum herangezogen werden, da sämtliche Partner ungeladen sind. Andererseits bilden gerade bei den Edelgasen die abgeschlossenen TUG gleichzeitig auch ohne Ablösung von Außenelektronen die äußerste Schale. Nach unserer Annahme wären also gerade die ungeladenen Atome der Edelgase zur koordinativen Bindung grundsätzlich befähigt. Doch müssen hier wohl noch weitere Untersuchungen abgewartet werden. Es kann sich auch um van der Waalssche Kräfte handeln, und es ist noch nicht sicher, welche KZ die Edelgase in diesen Hydraten betätigen.

Ähnliches könnte von bestimmten Verbindungen gelten, in denen die Carbonylgruppe als Ligand, Ni und Pd als Zentralatom auftreten. Ihre Erklärung macht große Schwierigkeiten, weil die (CO)-Gruppe entweder als gesättigt angenommen werden muß oder als negativ zweiwertig, wodurch insgesamt eine Abgabe bis zu 10 Elektronen des Zentralatoms gefordert werden müßte. Nun besitzt aber das Pd im Normalzustand eine den Edelgasen sehr ähnliche, abgeschlossene Konfiguration. Seine äußersten Elektronen sind 4 in der 4_{32}-TUG und 6 in der 4_{33}-TUG, womit diese vollständig sind. Das Ni, sein Homolog, besitzt zwar zwei Elektronen weniger in der 3_{32}-TUG der Zwischenschale und dafür zwei weitere in der Außenschale, die bei Pd unbesetzt ist. Man kann aber durch Kathodenzerstäubung atomare Nickelschichten herstellen, in denen es sich nicht mehr als paramagnetisch, sondern als diamagnetisch erweist[2]). Daher muß man annehmen, daß in Ausnahmefällen auch 10 Elektronen in der 3_3-UG gebunden sein können[3]). Dann aber liegt auch bei diesem Element eine abgeschlossene TUG außen, der man eine koordinative Bindungskraft, wieder ohne Betätigung einer Hauptvalenz, zuschreiben könnte. Für Pt dürfte ähnliches gelten.

16. Wenn wir uns aus Vorsicht auf die isolierbaren Komplexe beschränkten, andererseits aber die Bindung des Kristallwassers aus der Betrachtung ausschieden, so soll das natürlich nicht bedeuten, daß wir auch alle Komplexe ausschließen wollen, die wir nur in kristallisierter Form und nicht in Lösung kennen. Da nun die raumgeometrischen Über-

---

[1]) Gmelin-Kraut, 8. Aufl., 1926, Bd. Edelgase, S. 224.

[2]) L. R. Ingersoll, Phys. Rev. **25**, 114, 1925; L. R. Ingersoll und S. S. De Vinney, Phys. Rev. **26**, 86, 1925.

[3]) W. Oseen, ZS. f. Phys. **32**, 940, 1925.

legungen aus Symmetriegründen die gleiche Zahl 6 fordern, die wir für unsere Annahme aus den Besetzungsziffern der TUG entnehmen, wählen wir das Be, um zu zeigen, wie weit auch über die Zahl der isolierbaren Komplexe hinaus unsere Annahme erfüllt ist. Die raumgeometrischen Überlegungen bleiben auch für Be bestehen und mit ihnen infolge des kleineren Atomradius die Zahl 4, eventuell auch 6. In unserem Sinne koordinativ beanspruchbare Elektronen besitzt Be jedoch nur 2 in der vollständig abgeschlossenen 1_{11}-TUG. So muß bei ihm eine Unterscheidung möglich sein. Es eignet sich deshalb besonders gut dazu, weil es in letzter Zeit eingehend untersucht wurde[1]).

In der Tat kommt die Zahl von vier Liganden bei Kristallwassern, -ammoniak u. dgl. vor. In vielen anderen Verbindungen finden wir eine ganz auffällige Bevorzugung der KZ 2. Verbindungen mit der KZ 4 bildet es charakteristischerweise mit Ammoniak im $Be(NH_3)_4 . Cl_2$ sowie auch mit Methylamin, in dem ein H-Atom des Ammoniaks durch (CH_3) ersetzt ist. Die KZ 6 scheint bisher nur in einer Hydrazinverbindung gefunden zu sein, $Be(H_2N . NH_2)_3 . Cl_2$, in der dieses zwei Koordinationsstellen beansprucht. Dagegen ist eine überaus große Anzahl von kristallisierten Komplexen bekannt, in denen das Be außer der ionogenen Bindung von zwei Halogenatomen noch zwei Liganden koordinativ bindet. Wir nennen einige Beispiele:

$Be(CH_3CN)_2 . Cl_2$,
$Be(C_6H_5CN)_2 . Cl_2$,
$Be(C_5H_5N)_2 . Cl_2$,
$Be(CH_3COCH_3)_2 . Cl_2$,
$Be(C_6H_5NO_2)_2 . Cl_2$,
$Be(C_6H_5CHO)_2 . Cl_2$

und viele andere. Da wir von ganz anderen Gesichtspunkten her von Kristallammoniak absehen und für sie die raumgeometrische KZ beibehalten wollen, für echte Komplexe aber bei Be die KZ 2 fordern, beweist schon diese kurze Zusammenstellung ebensosehr die Berechtigung unserer Grundannahme wie die Brauchbarkeit des durch sie vorgeschriebenen Schemas auch für solche Komplexe, die zwar noch nicht als Einzelmoleküle, sondern nur im kristallisierten Zustand bekannt sind, bei denen das aber nur an technischen Gründen liegt, und die trotzdem zu den echten Komplexen zu rechnen sind.

---

[1]) Vgl. die zahlreichen Arbeiten von Fricke in ZS. f. anorg. Chem.



17. In den vorhergehenden Abschnitten konnte gezeigt werden, daß die Annahme, von der wir ausgingen, sich in zwangloser und natürlicher Weise durchführen läßt. Man kann also bei allen echten Komplexen die koordinative Bindung auf die Elektronen der nächstgelegenen vollständig abgeschlossenen TUG zurückführen, die in den allermeisten Fällen in der betreffenden Wertigkeitsstufe ohnehin zur äußersten Elektronenschale des Ions geworden ist. Das Vorherrschen der KZ 4 und 6, die bei echten Komplexen allein vorkommen, und die Identität dieser Zahlen mit den Besetzungsziffern des natürlichen Systems (auf die schon Main Smith und Stoner hingewiesen haben) erscheint dann nicht mehr als merkwürdiger Zufall. Sie ist eine direkte Folge unserer Annahme. Es gibt also keine experimentellen Tatsachen, die uns daran hindern, an ihr festzuhalten. Gründe, die für sie sprechen, sind, von dieser lückenlosen Systematik abgesehen, wie wir glauben, aus den quantitativen Gesetzmäßigkeiten der Komplexchemie ersichtlich; die paramagnetischen Komplexe, die wir im III. Teile kurz behandeln, zeigen bereits einen deutlichen Zusammenhang mit dem Bau des Zentralatoms. Die Formel, die sich anscheinend für die Werte der Suszeptibilität der diamagnetischen Komplexsalze bei Änderung von Zahl und Art der Liganden gewinnen läßt, wenn man sie auf Deformationen der Bahnen der Elektronen der letzten abgeschlossenen TUG zurückführt, spricht bereits deutlich für unsere Annahme.

Modellmäßig möchten wir daher annehmen, daß die Bahnen der Elektronen der betreffenden abgeschlossenen TUG bei der koordinativen Bindung gleichzeitig im Kraftfeld des Zentralatoms und eines der Liganden liegen, und daß dadurch die Kopplung zustande kommt. Die koordinative Bindung wäre daher als eine besondere Art der unpolaren Bindung einzureihen. Ein genaueres modellmäßiges Bild wird sich vermutlich aus der Tatsache erschließen lassen, daß die Liganden der Komplexverbindungen stets zu edelgasähnlichen Konfigurationen aufgebaute Atome oder Moleküle sind.

III.

18. Während man allen Überlegungen über den Magnetismus der Ionen in den Übergangsreihen fast allgemein die an chemischen Verbindungen erster Ordnung gemessenen Werte zugrunde gelegt hat, sind die Messungen an Komplexverbindungen fast unbeachtet geblieben. Bose[1]) versuchte eine Deutung mit Hilfe spezieller Annahmen zu geben,

[1]) D. M. Bose, ZS. f. Phys. 35, 219, 1926.

die jedoch in keinem Zusammenhang mit der Termanalyse standen; ein Versuch von Welo und Baudisch[1]) beruht auf der Annahme von Sidgwick[2]), daß das positive Zentralatom im Komplex Elektronen aufnehmen soll. Auch eine Annahme von Cabrera[3]) dürfte kaum als voll befriedigend betrachtet werden können.

Die Versuche, die aus den einfachen Salzen geschlossene Magnetonenkurve der Elemente Sc bis Ni theoretisch zu begründen, haben nicht zu voll befriedigenden Ergebnissen geführt. Das ist um so verwunderlicher, als die Erfolge der Atomtheorie gerade in den letzten Jahren auf allen Gebieten derartig gewesen sind, daß man mit ziemlicher Bestimmtheit auch hier eine zureichende Deutung erwarten durfte. Daher liegt es nahe, anzunehmen, daß die vorliegenden Messungsergebnisse nicht das aus den spektroskopischen Daten zu erschließende Moment allein darstellen, sondern daß andere, heute noch nicht kontrollierbare Faktoren, möglicherweise Hydrolyse, Hydratation, Komplexbildung, mit eingehen und den eigentlichen Wert unkenntlich machen. Hingegen ist anzunehmen, daß das Zentralatom der komplexen Salze gegen äußere Einflüsse soweit geschützt ist, daß diese Befürchtungen nur noch in beschränkterem Maße zutreffen. Der Einfluß der um das Zentralatom herum angeordneten Liganden wird zwar bis zu einem gewissen Grade eine Verzerrung der außen liegenden Elektronenbahnen bewirken. wird jedoch wegen ihrer symmetrischen Anordnung im allgemeinen sehr viel geringer sein als die Einwirkung fremder Moleküle, etwa der „Wasserhüllen“ bei der Hydratation. Er wird den Magnetismus wohl quantitativ, nicht aber qualitativ ändern.

19. Versucht man vom Standpunkt der Elektronenanordnung aus zunächst qualitativ das magnetische Verhalten des Zentralatoms vorherzubestimmen, so wird man sagen müssen, daß ungeladenes und zweiwertiges Fe, sowie dreiwertiges Co, vierwertiges Ni und zweiwertiges Zn, ferner in den nächsten Perioden dreiwertiges Rhodium und Iridium und zweiwertiges Ruthenium diamagnetisch sein müssen. (Für die Reihe Sc bis Ni vgl. Tabelle 2.) In dem früher entwickelten Schema der ausgezeichneten Zustände besitzen sie nur abgeschlossene Teiluntergruppen, die magnetisch inaktiv sind. Damit stimmt der experimentelle Befund vollkommen überein. Arbeiten von Feytis[4]), Rosenbohm[5])

[1]) L. A. Welo und O. Baudisch, Nature **116**, 606, 1925.
[2]) N. V. Sidgwick, Journ. Chem. Soc. **123**, 725, 1923.
[3]) B. Cabrera, Journ. de phys. **6**, 241 und 273, 1925.
[4]) E. Feytis, C. R. **152**, 708, 1911.
[5]) E. Rosenbohm, ZS. f. phys. Chem. **93**, 693, 1919.

und Oxley[1]) u. a. zeigen das für die angeführten Ionen mit aller Bestimmtheit, für neutrales Fe dürfte der Versuch von Gerlach[2]) am isolierten Atom ausschlaggebend sein. Daß Eisen im Kristallverband ferromagnetisch ist, hat mit dem Magnetismus des einzelnen Atoms nichts zu tun; denn nur die α-Modifikation zeigt Ferromagnetismus, während die β- und γ-Modifikation, in die α-Eisen oberhalb von 680° C übergeht, völlig unmagnetisch sind. Es gibt eine größere Anzahl von Metallkristallen, beispielsweise Legierungen, die stark ferromagnetisch sind, obwohl sie aus schwach paramagnetischen (Heusler) oder gar diamagnetischen (Siebe) Atomen bestehen. Es handelt sich demnach auch beim Fe nur um eine Erscheinung, die ausschließlich auf die Kristallstruktur zurückzuführen ist. Die übrigen Ionen sind sowohl nach dem Schema wie nach den Versuchsergebnissen sämtlich paramagnetisch. Über einige andere, insbesondere Pt, möchten wir zurzeit nichts aussagen, weil das Spektrum noch nicht genügend bekannt ist.

Diese Übereinstimmung betrachten wir als ein ausschlaggebendes Argument für die Richtigkeit des dieser Untersuchung zugrunde liegenden Schemas der Elektronenanordnung, das aus der Identifizierung des ausgezeichneten Zustandes mit dem Normalzustand hervorgeht. Besonders kraß liegt der Fall beim Fe. Der Grundterm des Spektrums ist ein verkehrter ^5D-Term mit den j-Werten 0, 1, 2, 3, 4, dessen Komponente $^5D_0$ durch die Zuordnung zu der in Tabelle 2 angegebenen Elektronenanordnung ausgezeichnet ist. Für sie ist wegen $j = 0$ der Diamagnetismus selbstverständlich; dagegen würde er unverständlich werden, wenn man die Komponente $^5D_4$ als die energieärmste zugrunde legt, ganz abgesehen davon, daß sich keine Elektronenanordnung angeben läßt, die dann als Normalzustand zu betrachten wäre. Stellt man sich auf den Standpunkt, daß mit einer gewissen statistischen Wahrscheinlichkeit stets sämtliche „Zustände“ des Grundterms vorhanden sind, so müßte man auch annehmen, daß sie ihrem Vorkommen entsprechend zu den magnetischen Werten beitragen. Man hätte dann, wie Sommerfeld und Laporte[3]) es versuchsweise tun, das resultierende magnetische Moment durch Mittelwertbildung über die Momente aller Einzelzustände festzustellen. Bei einer Mittelung über fünf nicht negative Summanden, von denen vier positiv sind, kann sich jedoch nie der Wert Null ergeben.

[1]) A. E. Oxley, Proc. Cambr. Phil. Soc. **16**, 102, 1911.
[2]) W. Gerlach, Ann. d. Phys. **76**, 163, 1925.
[3]) A. Sommerfeld und O. Laporte, ZS. f. Phys. **40**, 333, 1926.

Für das zweiwertige Ion, dem die beiden 4_{11}-Elektronen fehlen, und die anderen ihm gleichgebauten Metallionen gilt naturgemäß dasselbe.

20. Während sich qualitativ schon sehr bestimmte Aussagen machen lassen, reicht das uns bisher zugängliche experimentelle Material noch nicht so weit aus, daß wir Angaben über das quantitative Verhalten bereits mit gleicher Bestimmtheit machen wollen. Wir möchten an dieser Stelle vorerst nur sagen, daß die paramagnetischen Ionen in den Komplexverbindungen das gleiche magnetische Moment besitzen, wie es sich aus dem ausgezeichneten Zustand errechnen läßt. Hinzu kommt ferner ein Glied, das linear von der Koordinationszahl, d. h. von der Anzahl der bei der Komplexbildung durch Beanspruchung verzerrten Elektronenbahnen, abhängt. Ein weiteres Zusatzglied, das exponentiell von der Anzahl der ungeladenen Liganden in der ersten Sphäre abhängt, spielt dabei nur eine untergeordnete Rolle. Wesentlich wird es erst, wenn das Zentralatom diamagnetisch ist, weil es sich bei Para- und Diamagnetismus um verschiedene Größenordnungen handelt[1]. Das wird den Gegenstand einer besonderen Untersuchung bilden, die sich ganz allgemein mit den bei der Komplexbildung auftretenden quantitativen Fragen beschäftigt.

Eine Erörterung der hier behandelten Probleme, die den Standpunkt des Chemikers mehr in den Vordergrund rückt, erfolgt demnächst an anderer Stelle.

---

[1]) Anmerkung bei der Korrektur: Vgl. hierzu auch die Bemerkung von R. Ladenburg über den restierenden Paramagnetismus (ZS. f. physik. Chem. **126**, 134, 1927).

Über die Quantenausbeute bei der Wirkung von Röntgenstrahlen auf Silberbromid.

Von **J. Eggert** und **W. Noddack** in Berlin.

Mit 1 Abbildung. (Eingegangen am 26. März 1927.)

Die Zersetzung des Bromsilbers photographischer Filme unter der Einwirkung von Röntgenstrahlen wird im Gebiete starker Bestrahlung untersucht. Aus der Energie der Röntgenstrahlung, ihrer Absorption in der Schicht und der gebildeten Silbermenge wird das Quantenäquivalent bestimmt. Im Gebiete kleiner Strahlenmengen (photographisches Gebiet) wird die Anzahl der entwickelbaren Körner mit der Anzahl absorbierter $h\nu$ Röntgenstrahlung verglichen. Im Anschluß an diese Untersuchungen wird die Fluoreszenzausbeute eines Verstärkerschirmes von Calciumwolframat bei der Umwandlung von Röntgenstrahlen in blaues Licht geschätzt.

Im Anschluß an unsere Untersuchungen über die Quantenausbeute bei der Einwirkung von Licht auf Bromsilberschichten [1]) gingen wir dazu über, das gleiche Problem für Röntgenstrahlung zu bearbeiten. Zwei Fragen sind zu beantworten:

1. Wieviel Silberatome werden bei der Absorption eines $h\nu$ im Gebiete der Röntgenstrahlen aus dem Bromsilber gebildet?

2. Wieviel Bromsilberkörner werden pro $h\nu$ im gleichen Spektralgebiet entwickelbar gemacht?

Zur Beantwortung der ersten Frage sind drei Größen zu bestimmen: die Strahlungsenergie, ausgedrückt in Anzahl $h\nu$, die Größe der Absorption der Bromsilberschicht für diese Strahlung und die Menge des primär ausgeschiedenen Silbers.

Zur Bestrahlung bedienten wir uns einer technischen Elektronenröhre der Firma C. H. F. Müller, Hamburg (Antikathode und Glühdraht: Wolfram). Als photographische Schicht benutzten wir den doppelt begossenen Agfa-Röntgenfilm. Zur Messung der geringen Strahlenabsorption im Bromsilber (etwa 1 %) dieser Schicht bestimmten wir die Schwächung der Röntgenstrahlung, die einerseits von 10 Blättern normaler Filme, andererseits von einem ebensolchen Paket ausfixierter Filme hervorgerufen wird; aus der Differenz dieser Beträge folgt die gesuchte Bromsilberabsorption einer Schicht. Nach einer kräftigen Belichtung unter definierten Bedingungen, die, wie in unseren früheren Anordnungen, erheblich über dem normalen photographischen Gebiet lag, wurde, natürlich ohne vorherige Entwicklung, der belichtete Film ausfixiert und die

[1]) Literatur vgl. Referat in Naturw. **15**, 57, 1927.



primär frei gemachte Silbermenge nach einem früher [1]) beschriebenen Verfahren bestimmt. Beim Vergleich der Anzahl absorbierter $h\nu$ und der Anzahl ausgeschiedener Silberatome ergab sich, daß jedes absorbierte $h\nu$ in dem verwendeten Spektralgebiet etwa 1000 Ag-Atome in Freiheit setzt. Die Quantenausbeute ist demgemäß, wie an anderer Stelle schon kurz mitgeteilt wurde [2]), erheblich größer als beim sichtbaren Licht, wo sie etwa 1 Ag-Atom pro $h\nu$ (4358 Å) beträgt. Zu der Tatsache, daß das Äquivalentgesetz für Röntgenstrahlen versagt, wurde auch Glocker [3]) auf anderem Wege geführt. Die verschiedenartige Wirkung von Licht- und Röntgenstrahlung auf das Bromsilber beruht sicherlich darauf, daß im ersten Falle das primär erzeugte Elektron, und dieses allein, wirksam ist, während die reichlichere Silberbildung im zweiten Falle durch die große Anzahl sekundär ausgelöster Elektronen zustande kommt.

Im einzelnen sei über diese Versuche folgendes mitgeteilt. Röhrenbelastung: 50 kV, 3 mA. Mittlerer Abstand Antikathode–Schicht: 20 cm. Belichtungszeit: 4 bis 16 Stunden. Aus den Belastungsdaten folgt die Leistung des Röhrenstromes zu $1{,}5 \cdot 10^9\ \mathrm{erg\,sec^{-1}}$. Die Energie der Röntgenstrahlung, die unter diesen Bedingungen die Röhre verläßt, schätzten wir nach den vorliegenden Messungen zu 10^{-3} der genannten Gesamtenergie des Röhrenstromes [4]); sie betrug also $1{,}5 \cdot 10^6\ \mathrm{erg\,sec^{-1}}$. Da die Röntgenstrahlung von der Antikathode halbkugelförmig ausgesandt wird, fällt auf das Quadratzentimeter in 20 cm mittlerem Abstand von der Strahlenquelle der Anteil

$$\frac{1{,}5 \cdot 10^6}{2{,}5 \cdot 10^3}\ \mathrm{erg\,cm^{-2}\,sec^{-1}}.$$

Als mittlere Wellenlänge des Strahlengemisches haben wir $\lambda = 0{,}45$ Å angenommen. Hieraus folgt, daß die Schicht von

$$1{,}4 \cdot 10^{10}\ \text{Quanten}\ \mathrm{cm^{-2}\,sec^{-1}}$$

getroffen wird. Da sich die Absorption der Strahlung in der benutzten Bromsilberschicht nach dem angegebenen Verfahren zu 2 % (zwei Schichten) ergab, beläuft sich die absorbierte Strahlung zu

$$2{,}8 \cdot 10^8\ \text{Quanten}\ \mathrm{cm^{-2}\,sec^{-1}}.$$

---

[1]) ZS. f. Phys. **20**, 308, 1923.

[2]) l. c. [1]), S. 69, sowie W. Nernst und W. Noddack, Sitzungsber. d. Berl. Akad. 1923, S. 110.

[3]) ZS. f. Phys. **40**, 479, 1926.

[4]) H. M. Terrill, Phys. Rev. **28**, 438, 1926.

Die Anzahl der hieraus für die verschiedenen Belichtungszeiten berechneten absorbierten Quanten sowie die Anzahl der nachträglich bestimmten Silberatome sind in nachfolgender Tabelle 1 gegenübergestellt und die Quantenausbeute in der letzten Spalte aus diesen Zahlen berechnet.

Tabelle 1. Die Quantenausbeute bei der Photolyse des Bromsilbers durch Röntgenstrahlen.

Belichtungsdauer Stdn.	Anzahl absorbierter Quanten cm^{-2}	Anzahl gebildeter Ag-Atome cm^{-2}	$\frac{\text{Atomzahl}}{\text{Quantenzahl}}$ = Quantenausbeute
4	$4 \cdot 10^{12}$	$6{,}0 \cdot 10^{15}$	$1{,}5 \cdot 10^{3}$
8	8	11,4	1,4
16	16	17	1,1

Zur Beantwortung der zweiten Frage (wieviel Bromsilberkörner pro absorbiertes $h\nu$ im Gebiete der Röntgenstrahlen entwickelbar gemacht werden) verfuhren wir folgendermaßen: Mit derselben Strahlungsquelle wurde ein Röntgenfilm ganz schwach exponiert, so daß man nach dem Entwickeln eben einen Unterschied zwischen den bestrahlten und den durch Blei vor Strahlung geschützten Stellen erkennen konnte. An beiden Stellen wurden sodann Kornzählungen vorgenommen und durch Differenzbildung die Anzahl der pro Quadratzentimeter allein durch Röntgenstrahlen hervorgerufenen Silberkörner bestimmt. Durch Vergleich der Anzahl absorbierter $h\nu$ und der Anzahl entwickelter Körner ergab sich, daß jedem absorbierten $h\nu$ wahrscheinlich ein gebildetes Silberkorn entspricht. — Beim sichtbaren Licht lagen, wie wir früher zeigten[1]), die Verhältnisse anders. Auf 300 absorbierte Lichtquanten ($\lambda = 4358$ Å) kam in dem gleichen Schwärzungsgebiet nur ein entwickeltes Korn. Dieser Befund ist nicht so zu verstehen, daß immer 300 Quanten von einem Korn absorbiert werden müssen, um es entwickelbar zu machen. Vielmehr besagt der genannte Befund, da nach der Statistik in diesem Belichtungsgebiet jedes Korn erst im Mittel ein Quant absorbiert hat, folgendes: Zuweilen kann auch ein Lichtquant in die Lage kommen, ein Bromsilberkorn entwickelbar zu machen, in den meisten Fällen tritt dies jedoch nicht ein[2]). Dieser auffallende Unterschied läßt sich verstehen, wenn man bedenkt, daß ein $h\nu$ sichtbaren Lichtes primär nur ein Silberatom erzeugt, ein $h\nu$ Röntgenstrahlung indessen 1000 Silberatome, die nach dem Befund der Kornzählung offen-

[1]) Sitzungsber. d. Berl. Akad. 1921, S. 361.

[2]) W. Meidinger, ZS. f. phys. Chem. **114**, 89, 1925.

bar ebenfalls in einem Korn entstehen. Während beim Licht, wie gesagt, das eine Silberatom pro $h\nu$ nur höchst selten (1 : 300) so gelagert ist, daß die Entwicklung stattfinden kann, wird unter den 1000 Silberatomen pro Röntgenquant immer mindestens eines in der Lage sein, die Entwicklung anzuregen.

Zu dieser zweiten Versuchsreihe stellten wir die Röhre unter sonst gleichen Belastungsbedingungen (50 kV, 3 mA) in 400 cm Entfernung vom Film auf und belichteten in der Größenordnung von 1 sec; da von einer Filmschicht 1 % Strahlung absorbiert wird, verbleiben in ihr

$$3{,}4 \,.\, 10^5 \text{ Quanten cm}^{-2}\,\text{sec}^{-1}.$$

In Tabelle 2 sind die Belichtungsbedingungen, die Anzahl absorbierter Quanten und die Anzahl gezählter entwickelter Körner angegeben. Diese ergaben sich als Differenz der Kornzahlen pro Quadratzentimeter, die man an den belichteten und an unbelichteten Filmstellen findet.

Tabelle 2. Die Anzahl entwickelter Bromsilberkörner in Abhängigkeit von der Anzahl absorbierter Quanten im Gebiete der Röntgenstrahlen.

Versuchs-Nr.	Filmart (einseitig)	Belichtungszeit sec	Stromstärke mA	Anzahl absorbierter Quanten cm^{-2}	Anzahl entwickelter Körner cm^{-2} belichtet minus unbelichtet	Körner $h\nu$
1	Agfa-Röntgenfilm	0,5	3,0	1,7 . 10^5	36,8 . 10^5 – 35,4 . 10^5 = 1,4 . 10^5	0,8
					42,6 . 10^5 – 38,7 . 10^5 = 3,9 . 10^5	2,3
					60,8 . 10^5 – 54,9 . 10^5 = 5,9 . 10^5	3,5
2	Agfa-Röntgenfilm	1,0	1,5	1,7 . 10^5	22,6 . 10^5 – 20,7 . 10^5 = 1,9 . 10^5	1,1
					33,1 . 10^5 – 26,2 . 10^5 = 6,9 . 10^5	4,0
3	Agfa-Zahnfilm	0,5	3,0	1,7 . 10^5	10,3 . 10^5 – 8,3 . 10^5 = 2,0 . 10^5	1,2
					14,9 . 10^5 – 13,3 . 10^5 = 1,6 . 10^5	0,9
					11,0 . 10^5 – 7,7 . 10^5 = 3,3 . 10^5	1,9
4	Agfa-Zahnfilm	0,5	1,5	0,85 . 10^5	16,2 . 10^5 – 15,4 . 10^5 = 0,8 . 10^5	1,0
					23,6 . 10^5 – 21,8 . 10^5 = 1,8 . 10^5	2,1

Die Kornzählungen wurden teils auf der Mattscheibe der mikrophotographischen Kamera, teils auf Mikrophotogrammen (Vergrößerung 250 fach linear) von mehreren Beobachtern ausgeführt; das Zählfeld hatte jeweils eine wahre Größe von $8{,}4 \cdot 10^{-4}$ cm^2; die Angaben sind das Mittel aus zwei bis drei Messungen. An der letzten Spalte der Tabelle 2 erkennt man, daß in der Tat durchschnittlich ein entwickeltes Korn einem absorbierten Quant entspricht. Die Schwankungen zwischen den Werten 0,8 und 4,0 bei den einzelnen Beobachtern erklären sich einfach dadurch, daß diese eine größere Anhäufung von Silberkörnern auf dem Mikrophotogramm individuell verschieden auflösen; je mehr Einzelteilchen in einem Kornhaufen geschätzt werden, desto mehr entwickelte Körner werden nachträglich pro $h\nu$ berechnet. Auf das eigentliche Endergebnis hat diese Tatsache jedoch ersichtlich nur untergeordnete Bedeutung.

Im Hinblick auf die Tatsache, daß die Quantenausbeute im Gebiete der Röntgenstrahlen 1000 mal größer ist als im sichtbaren Spektralbereich, liegt es nahe, auch die Frage nach der Energieausbeute zu stellen. Da die Wellenlängen der verwendeten Licht- und Röntgenstrahlen etwa im Verhältnis $10^4:1$, die Quantengrößen also im Verhältnis $1:10^4$ stehen, folgt, daß die Energieausbeute bei der benutzten Röntgenstrahlung $^1/_{10}$ von der beim sichtbaren blauen Licht ist. Setzt man die Energieausbeute in der Nachbarschaft von 0,4 Å ebenso groß an, wie eben berechnet, was im Hinblick auf den vermuteten Mechanismus der Silberabscheidung plausibel erscheint, so wird die Zahl der Silberatome pro Röntgenquant in der Nähe von 0,4 Å proportional mit $h\nu$ wachsen oder abnehmen. Die Tatsache dagegen, daß pro $h\nu$ ein Korn entwickelbar ist, wird bei dieser hohen Quantenausbeute von der Wellenlänge unabhängig sein. Auch dieses Resultat ist mit den genannten Ausführungen Glockers im Einklang.

Damit scheint uns die Möglichkeit einer absoluten Energiebestimmung an Röntgenstrahlen auf photographischem Wege gegeben. Aus der Zahl der bei schwacher Bestrahlung entwickelten Körner der Belichtungszeit, der Wellenlänge (bei Strahlengemischen Schwerpunktswellenlänge) und der leicht zu ermittelnden Bromsilberabsorption (siehe oben) folgt unmittelbar die gesuchte Intensität der Röntgenstrahlung.

Die auffallende Verschiedenheit der Quantenausbeute für Licht- und Röntgenstrahlen dürfte nicht nur für die Zersetzung des Bromsilbers gelten, sie dürfte auch zutreffend sein für eine Reihe von anderen Vorgängen, bei denen Materie unter dem Einfluß von Strahlung verändert wird. Als praktischer Fall sei die Wirkung der Verstärkungsfolien,

d. h. die Röntgenstrahlfluoreszenz des Calciumwolframats, herausgegriffen. Diese Folien werden bekanntlich bei diagnostischen Röntgenaufnahmen unmittelbar vor die photographische Schicht gelegt (bei doppelseitig gegossenem Film auf beide Schichten) und bewirken eine Herabsetzung der Belichtungszeit gegenüber der Aufnahme ohne Folie auf $^1/_8$ bis $^1/_{10}$ im Gebiete mittlerer Schwärzungen.

In Fig. 1 ist die Wirksamkeit solcher Folien über ein größeres Belichtungsintervall bei den genannten Belastungsbedingungen der Röhre (Abstand 200 cm) für einseitig gegossenen Röntgenfilm mit einer Folie wiedergegeben, Abszisse ist der Logarithmus der mit dem Faktor 2 gestaffelten Belichtungszeit, Ordinate: Schwärzung. Die Kurve *R* ist die Schwärzungskurve der reinen Röntgenstrahlung, die Kurve *F* die-

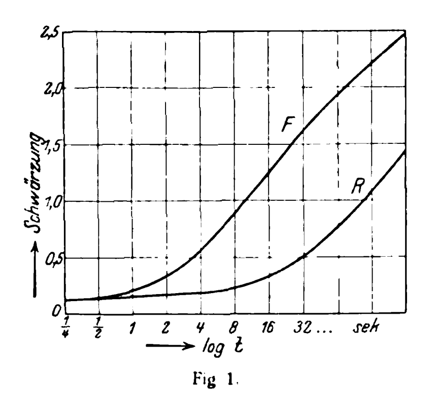


Fig 1.

jenige bei Einschaltung einer Verstärkungsfolie; Abszisse für beide Kurven ist der Logarithmus der Belichtungszeit. Man erkennt, daß die Kurve *R* praktisch denselben Schwellenwert besitzt wie die Kurve *F*. Hier findet also noch keine Verstärkung statt. Bei zunehmender Belichtungszeit bleibt *R* immer mehr hinter *F* zurück, und zwar besitzt der Verstärkungsfaktor (Verhältnis der Belichtungszeiten für gleiche Schwärzung) im photographisch wichtigsten Gebiet etwa den genannten Wert 8. Dieses Verhalten hat seinen Grund in der größeren Steilheit der Kurve *F* gegenüber Kurve *R*. Die steilere Gradation der Kurve *F* zeigt an, daß es sich bei ihr um eine reine Lichtkurve handelt. In der Tat absorbiert die vorgelegte Folie die auftreffende Röntgenstrahlung weitgehend, so daß die darunterliegende photographische Schicht vorzugsweise von dem blauen Fluoreszenzlicht der Folie beeinflußt wird (der Schwerpunkt der Bande liegt etwa bei 4000 Å). Aus dem Grade dieser Beeinflussung im Vergleich zur Wirkung der unveränderten Röntgen-

strahlung auf die photographische Schicht wollen wir im folgenden einen Rückschluß auf die Quantenausbeute ziehen, die bei der Umwandlung von Röntgenstrahlung in Licht beim Calciumwolframat besteht.

Wie schon erwähnt, zeigen die Kurven *F* und *R* von Fig. 1 den gleichen Schwellenwert. Bei Kornzählungen an Schichten, die nebeneinander mit und ohne Zwischenschaltung einer Folie belichtet waren, ergab sich dementsprechend für die Folienbelichtung praktisch dieselbe Kornzahl wie für die direkte Belichtung mit Röntgenstrahlen. Dabei wurde ebenso gezählt, wie in Spalte 6 von Tabelle 2 angegeben. Für die von reiner Röntgenstrahlung getroffene Schicht ergibt sich hieraus folgende Bilanz: Ein entwickeltes Korn entspricht laut Tabelle 2 einem von der Schicht absorbierten $h\nu$ Röntgenstrahlung und entspricht ferner 100 $h\nu$ auf die Schicht fallender Strahlung. Für die Folienseite gilt folgende Betrachtung: Ein entwickeltes Korn entspricht 300 $h\nu$ absorbierter Lichtstrahlung, also 1500 $h\nu$ auf die Schicht fallender Lichtstrahlung; da dieses Fluoreszenzlicht in der Verstärkungsfolie allseitig emittiert, aber höchstens zur Hälfte in Richtung der photographischen Schicht ausgesendet wird, entspricht ein entwickeltes Korn $2 . 1500 = 3000$ $h\nu$ im Calciumwolframat entstandener Fluoreszenzstrahlung. Diese 3000 $h\nu$ werden im Sinne unserer Betrachtungsweise von 100 $h\nu$ Röntgenstrahlung erzeugt, wenn man, wie oben schon angegeben, mit weitgehender Absorption der Röntgenstrahlung in der Folie rechnet. Daraus folgt, daß e i n e m $h\nu$ Röntgenstrahlung 30 $h\nu$ Fluoreszenzstrahlung entsprechen. Diese Zahl stellt, wohlbemerkt, nur einen unteren Grenzwert dar, denn sicherlich ist die Annahme, daß von dem im Calciumwolframat entstehenden Fluoreszenzlicht die Hälfte, d. h. auf die ganze theoretisch mögliche Menge, auf die photographische Schicht gelangt, kaum zutreffend. Bedenkt man, daß die Verstärkungsfolie diffuses Licht aussendet, das innerhalb der Schicht und am Schichtträger (weißer Karton) zum Teil absorbiert wird, so ist die wahre Quantenausbeute des Fluoreszenzvorganges höher als 30 $h\nu$ Lichtstrahlung pro $h\nu$ Röntgenstrahlung anzusetzen. Energetisch betrachtet müßte 1 $h\nu$ Röntgenstrahlung ($\lambda = 0{,}45$ Å) 10^4 $h\nu$ Lichtstrahlung ($\lambda = 4600$ Å) bei quantitativem Umsatz bilden. Tatsächlich ist die Energieausbeute nicht gleich 1, sondern kleiner, mindestens $30/10^4 = 3 . 10^{-3}$. Die von der Folie absorbierte Röntgenstrahlung wird also wenigstens zu 0,3 $^0/_0$ in Fluoreszenzstrahlung verwandelt. — Zum Schluß sei in Tabelle 3 eine Übersicht über drei Umsätze gegeben, aus denen ein Vergleich zwischen der Wirkung von Röntgen- und Lichtstrahlung hervorgeht.

Tabelle 3.

	1 $h\nu$ absorbierter Lichtstrahlung liefert	1 $h\nu$ absorbierter Röntgenstrahlung liefert
Bei photolytischer Wirkung am Silberbromid	1 Ag-Atom	10^3 Ag-Atome
Bei Ionisation	1 Ionenpaar	10^3 Ionenpaare [2])
Bei Fluoreszenz	1 $h\nu$ Fluoreszenzstrahlung [1])	30 $h\nu$ blauer Fluoreszenzstrahlung

Zusammenfassung.

1. Die Quantenausbeute bei der Photolyse des Silberbromids unter der Wirkung von Röntgenstrahlen beträgt etwa 1000 Silberatome pro $h\nu$ ($\lambda = 0,45$ Å).

2. Jedes absorbierte $h\nu$ der Röntgenstrahlung macht ein Bromsilberkorn entwickelbar.

3. Bei der Absorption der Röntgenstrahlung im Calciumwolframat der Verstärkungsfolie erzeugt jedes $h\nu$ der Röntgenstrahlung mindestens 30 $h\nu$ blauen Fluoreszenzlichtes.

---

[1]) Nach Ph. Lenard.

[2]) Berechnet nach L. Kriegesmann, ZS. f. Phys. **32**, 542, 1925 und H. Kircher und W. Schmitz, ebenda **36**, 484, 1926.

Die Auslöschung der Fluoreszenz in festen und flüssigen Farbstofflösungen [1].

Von **W. L. Lewschin** in Moskau.

Mit 9 Abbildungen. (Eingegangen am 14. März 1927.)

§ 1 enthält die Diskussion der verschiedenen Theorien der Erscheinung. § 2. Die Meß- und Ausrechnungsmethode. § 3. Die Erscheinung in festen Lösungen. Die Fluoreszenzauslöschung von Farbstoffen in festen Lösungen verläuft ebenso wie in flüssigen Lösungen. Bei Vergrößerung der Konzentration des Farbstoffes ändert sich das Fluoreszenzspektrum. § 4. Der Konzentrationseinfluß auf die Fluoreszenz- und Absorptionsspektren in flüssigen Lösungen. In wässerigen Lösungen von Fluorescein bleibt das Fluoreszenzspektrum bei allen Konzentrationen unverändert. Die Form der Absorptionskurve ändert sich etwas im Gebiete der Fluoreszenzauslöschung. § 5. Der Einfluß der Temperatur auf die Fluoreszenz der wässerigen Fluoresceinlösungen. Die Erwärmung ruft bei großen Konzentrationen eine bedeutende Vergrößerung der Fluoreszenzausbeute hervor, verschiebt und ändert die Fluoreszenz- und Absorptionsspektren. § 6. Schluß.

§ 1. Einleitung. Die Diskussion der verschiedenen Theorien der Erscheinung. Das Verhältnis E/A der ausstrahlenden Fluoreszenzenergie E zur absorbierten Energie A werden wir die Fluoreszenzausbeute nennen. Schon lange wurde bemerkt, daß bei großen Konzentrationen die Fluoreszenzausbeute kleiner wird. Diese Erscheinung nennen wir die Fluoreszenzauslöschung.

Die erste quantitative Untersuchung der Fluoreszenzauslöschung wurde von B. Walter [2] an wässerigen Fluoresceinlösungen ausgeführt. Es gelang ihm, den Erscheinungsgang ziemlich genau festzustellen: bei kleinen Konzentrationen (bis $\sim 3 \cdot 10^{-4}$ g/cm³) bleibt die Fluoreszenzausbeute unver-

Schon B. Walter[1]) hat eine wahrscheinliche Erklärung der Erscheinung gegeben. Er nimmt an, daß in konzentrierten Lösungen sich polymolekulare Gruppen des Farbstoffs, die nicht fluoreszenzfähig sind, bilden. Diese Vorstellung wurde aber weiter durch die andere ersetzt. So betrachteten O. Knoblauch und besonders Buckingham[2]) die Erscheinung vom Standpunkt der elektrolytischen Dissoziation. Doch haben neue Untersuchungen[3]) gezeigt, daß kein quantitativer Parallelismus zwischen dem Dissoziationsgrade und der Fluoreszenzausbeute vorhanden ist. Deswegen können wir nicht die elektrolytische Theorie der Auslöschung, wenigstens in ihrer einfachen Form, für richtig halten.

Weiter hat F. Perrin[4]) eine Theorie der Erscheinung vorgeschlagen. Ohne die Ursachen zu diskutieren, geht er gerade von der Tatsache aus, daß die gegenseitige Annäherung der Farbstoffmoleküle die Auslöschung hervorruft. Die auslöschende Wirkung eines beliebigen Moleküls drückt er durch eine weiter nicht zu bestimmende Funktion ihres Abstandes von dem erregten Molekül aus, und nach der Berechnung der Wahrscheinlichkeit der verschiedenen Abstände findet er folgende Auslöschungsformel:

$$\Phi = \Phi_0 e^{-kC}, \tag{1}$$

wo k eine Konstante, C die Konzentration bedeutet.

Auf Grund dieser Vorstellungen hat neuerdings auch E. Merrit[5]), etwas anders, eine Formel für das beobachtete Licht der Fluoreszenz abgeleitet. Bei einem ganz durchsichtigen Lösungsmittel hat diese Formel ganz dieselbe analytische Form wie die Formel (1). Die Formel (1) gibt die Gestalt der Auslöschungskurven oft nicht wieder. Außerdem wird weiter (§ 3) gezeigt, daß diese Vorstellungen zu solchen Werten der Molekularwirkungssphären führen, welche wir schwerlich annehmen können. Die wichtigste Ursache der Unvollkommenheit der Theorie von F. Perrin liegt vermutlich in der Annahme, daß die Wahrscheinlichkeit des Vorhandenseins eines Farbstoffmoleküls in einer Kugelschicht, die um den Mittelpunkt des erregten Moleküls beschrieben ist, bei gegebener Konzentration nur durch das Volumen dieser Schicht bestimmt ist. Bei den starken Konzentrationen können wir die Bildung von Farbstoffmolekülgruppen erwarten. Da wird das erregte Molekül im Gebiet liegen, wo die Konzentration die mittlere Konzentration der Lösung sehr weit übertrifft.

---

1) B. Walter, Wied. Ann. **36**, 518, 1889.
2) H. Kayser, Handb. d. Spektroscopie IV, 996, 1908.
3) S. J. Wawilow, l. c.
4) F. Perrin, l. c.
5) E. Merritt, Journ. Opt. Soc. Amer. **12**, 613, 1926.



Eine etwas ausführlichere Vorstellung über die Auslöschung in flüssigen Lösungen gibt S. J. Wawilow bei der Besprechung der Resultate seiner oben zitierten Arbeit. Er nimmt an, daß die Auslöschung durch die Zusammenstöße der erregten Moleküle mit anderen Molekülen des Farbstoffs hervorgerufen wird. Die Moleküle des Lösungsmittels üben die auslöschende Wirkung fast nicht aus. Vom Standpunkt dieser Theorie sollten wir bei dem Übergang vom flüssigen zum festen Zustand, wo die Stöße zwischen Farbstoffmolekülen fast ausgeschlossen sind, eine starke Abnahme der Auslöschung erwarten. Die Erhöhung der Temperatur der konzentrierten flüssigen Lösungen muß dagegen stark auslöschend wirken, da die Erwärmung die Zähigkeit der Lösungen vermindert und die Geschwindigkeit der Moleküle vergrößert; deswegen wächst die Zahl der Zusammenstöße sehr an. Weiter wird gezeigt, daß der Versuch diese beiden Folgerungen der Theorie nicht bestätigt. Deswegen müssen wir annehmen, daß die gegenseitigen Zusammenstöße der Farbstoffmoleküle nur eine kleine Rolle in der Fluoreszenzauslöschung der flüssigen und festen Lösungen spielen können.

Eine ganz andere Theorie hat A. S. Predwoditelew[1]) entwickelt. Die Fluoreszenzenergie ist als Differenz der absorbierten Energie und der Energie, die zur Dissoziation und besonders zur Vergrößerung der mittleren Energie des Molekülresonators verbraucht wird, zu betrachten. Die Endformel hat die folgende Gestalt:

$$\alpha = 1 - \beta \left(\frac{\Theta}{C}\right)^2 \frac{e^{\frac{\Theta}{C}}}{\left(e^{\frac{\Theta}{C}} - 1\right)^2} - \gamma C, \qquad (2)$$

wo α die Fluoreszenzausbeute, C die Konzentration, β, Θ und γ bei konstanter Temperatur die Konstanten bedeuten. Das zweite Glied der rechten Seite der Gleichung zeigt, welcher Teil der absorbierten Energie in die Wärme übergeht; dieser Teil ist eine zunehmende Funktion der Konzentration (und der Temperatur). Das dritte Glied ist der Bruch, der den Teil der absorbierten Energie angibt, welcher für die Dissoziation verbraucht wird. A. S. Predwoditelew prüft seine Theorie an den experimentellen Ergebnissen von S. J. Wawilow und findet eine gute Übereinstimmung. Aus den folgenden Gründen können wir aber auch mit dieser Theorie nicht einverstanden sein: 1. Die Größe α der Formel (2) ist die absolute Ausbeute der Fluoreszenz (d. h. das Verhältnis der Fluoreszenzenergie zur absorbierten Energie). A. S. Predwoditelew

[1]) A. S. Predwoditelew, ZS. f. Phys. **32**, 861, 1925.



setzt aus Versehen diese Größe der relativen Fluoreszenzausbeute [d. h. dem Verhältnis α/α_0 der absoluten Fluoreszenzausbeute α bei irgend einer Konzentration zur absoluten Fluoreszenzausbeute α_0 bei solchen Konzentrationen, wo die Auslöschung noch nicht beginnt [1])] gleich. Da α_0 niemals gleich 1 ist und für verschiedene Farbstoffe zwischen 0,71 und 0 schwankt, können wir von einer Übereinstimmung der Theorie mit dem Versuch nur dann sprechen, wenn in die rechte Seite der Gleichung (2) der Faktor α_0 eingesetzt wird, dessen physikalischer Sinn bleibt vom Standpunkt der entwickelten Theorie unerklärt. 2. Wenn wir die oben erwähnte Modifikation der Gleichung (2) annehmen, so bleiben andere Schwierigkeiten. Die Formel (2) ist eine angenäherte und ist für nicht zu große Konzentrationen abgeleitet. Die Grundformel enthält soviel willkürliche Konstanten, daß die Prüfung der Theorie unmöglich ist. Wenn wir uns aber mit der Formel (2) begnügen, so bekommen wir unbefriedigende Resultate. Oben wurde schon erwähnt, daß bei der Konzentrationsvergrößerung die Fluoreszenzausbeute asymptotisch zu Null strebt. Die Formel (2) stellt die Ergebnisse von Wawilow gut dar, doch erfüllt sie diese letzte Bedingung nur in drei Fällen [2]); in fünf Fällen [3]) bekommen wir schon bei den Konzentrationen, die nur sehr wenig größer sind als die von Wawilow untersuchten (z. B. wenn wir von der Konzentration $5 \cdot 10^{-2}$ zur Konzentration $5{,}2 \cdot 10^{-2}$ übergehen), die negativen Werte der Fluoreszenzausbeute. Im Falle der Glycerinlösung von Fluorescein kann sich dagegen, bei beliebiger Konzentrationsvergrößerung, α nicht weiter als auf 0,22 ihres Anfangswertes vermindern [4]). Deswegen ist es klar, daß wir nicht über die quantitative Prüfung der Theorie sprechen können. 3. Aus der Theorie von A. S. Predwoditelew folgt, daß die Temperaturerhöhung die Ausbeute der Fluoreszenz immer vermindern muß. Weiter werden die Versuche mit konzentrierten wässerigen Lösungen von Fluorescein beschrieben, welche zeigen, daß die Erwärmung dieser Lösungen eine sehr starke Vergrößerung der Fluoreszenzausbeute hervorruft.

Als einen allgemeinen Schluß dieser Diskussion müssen wir leider feststellen, daß keine quantitative Theorie vorhanden ist, die die Erscheinung der Fluoreszenzauslöschung einigermaßen genügend erklären kann.

---

[1]) Nämlich diese Größe α/α_0 ist von S. J. Wawilow gegeben.

[2]) Für Fluorescein in Wasser, Methyl- und Äthylalkohol.

[3]) Für Fluorescein in Isobutylalkohol, Rhodamin B extra in Aceton und in Methylalkohol, Eosin S und Eosin bl in Wasser.

[4]) Die Konstanten Θ und γ sind in der Arbeit von A. S. Predwoditelew nur bis einen konstanten Faktor richtig. Man muß die Werte von Θ mit 10^{-3} und die Werte von γ mit 10 multiplizieren.

Oben wurden drei Arten von Vorstellungen über die auslöschende Wechselwirkung der Farbstoffmoleküle erwähnt: 1. Es wirken auslöschend die Farbstoffmoleküle, die in mehr oder weniger stabilen Gruppen sich vereinigen (B. Walter). 2. Auslöschend wirken die unassoziierten Moleküle des Farbstoffs, die sich in beliebigem (F. Perrin) oder bestimmtem (E. Merritt) Abstand von den anderen befinden, indem die Verteilung nach dem ganzen Volumen zufällig ist. 3. Die auslöschende Wirkung wird durch die Zusammenstöße zweiter Art zwischen den Farbstoffmolekülen hervorgerufen (S. J. Wawilow). Diese drei Arten von Vorstellungen schließen einander nicht aus, es wäre aber wichtig, das darin Wesentliche, was den ganzen Erscheinungsgang bestimmt, festzustellen. Ehe wir aber zu den Resultaten unserer Untersuchungen der Fluoreszenzauslöschung übergehen, wollen wir uns etwas bei der Versuchsanordnung und bei der Berechnungsmethode aufhalten.

§ 2. Die Versuchs- und Berechnungsmethoden. Das erregende Licht (von einer Ediswan-Pointolite-Lampe, 150 K., Wechselstrom, bei den Versuchen mit festen Lösungen, und von einer 300 W-Philips-Lampe bei den Versuchen mit flüssigen Lösungen) wurde, nach dem Durchgang durch die Lichtfilter, auf die Öffnung der berußten Blende fokussiert. Unmittelbar hinter der Blende wurden die fluoreszierenden Stoffe aufgestellt. Das erregende Licht wurde in allen Fällen völlig durch die Farbstofflösungen absorbiert. Als Lichtfilter dienten Kobaltglas + Rhodaminfilter oder $CuSO_4$ in Ammoniaklösung. Die Fluoreszenzintensität wurde mittels eines König-Martensschen Spektralphotometers gemessen. Die Energieverteilung der konstanten Lichtquelle wurde durch den Vergleich mit einer Hefnerkerze bestimmt, indem die Energieverteilung für die Hefnerkerze nach Experimentalangaben von Valentiner und Rössiger[1]) angenommen wurde.

Die zu beobachtende Fluoreszenz unterscheidet sich von der ausgestrahlten Fluoreszenz wesentlich, denn die letztere erleidet bei dem Austreten aus der Lösung eine bedeutende Absorption. Es kann aber bewiesen werden, daß, wenn das erregende Licht völlig durch den gelösten Farbstoff absorbiert wird und wenn das Beersche Gesetz erfüllt ist, wir bei der Untersuchung der Auslöschung der Fluoreszenz einer bestimmten Wellenlänge die sekundäre Absorption ganz vernachlässigen können, denn in diesem Falle ist, bei einer Konzentrationsvergrößerung, für jede einzelne Wellenlänge die Intensitätsänderung des zu beobachtenden Fluoreszenz-

[1]) S. Valentiner und M. Rössiger, Ann. d. Phys. **76**, 785, 1925.

lichtes gleich der Intensitätsänderung des ausstrahlenden Lichtes. Das können wir folgendermaßen beweisen. Es seien zwei fluoreszierende Lösungen mit den Konzentrationen C_1 und C_2. Diese Lösungen absorbieren das erregende Licht völlig. Wir zerteilen sie in elementare Schichten, senkrecht zum erregenden Lichte. Die Dicke der Schichten der ersten Lösungen nehmen wir gleich dl, der zweiten gleich $C_1\,dl/C_2$. Wenn das erregende Licht I_λ einer beliebigen Wellenlänge λ auf die Lösung fällt, so absorbiert eine k-te Schicht der ersten Lösung die Energie $A_{1k\lambda}$ und die k-te Schicht der zweiten Lösung die Energie $A_{2k\lambda}$.

$$A_{1k\lambda} = I_\lambda e^{-\varkappa C_1(k-1)dl} . \varkappa C_1\,dl;$$

$\varkappa$ ist der Absorptionskoeffizient, der der Wellenlänge λ zugehört.

$$A_{2k\lambda} = I_\lambda e^{-\varkappa C_2(k-1)\frac{C_1}{C_2}dl} . \varkappa C_2 \frac{C_1}{C_2}\,dl = A_{1k\lambda}. \tag{1}$$

Da λ beliebig ist, ist die Gleichung (1) bei jeder Wellenlänge des erregenden Lichtes erfüllt und deswegen wird auch für die gesamten absorbierten Energien, A_{1k} und A_{2k}, aller Wellenlängen

$$A_{1k} = A_{2k}. \tag{2}$$

Wir sehen, daß die beliebigen, entsprechenden Schichten der beiden Lösungen immer die gleiche Energie der gleichen Spektralzusammensetzung absorbieren. Da unsere beiden Lösungen das erregende Licht völlig absorbieren, so findet jede Schicht einer Lösung, zu der das erregende Licht noch gelangt, eine entsprechende Schicht in der zweiten Lösung. Ein Teil der absorbierten Energie A_k wird in den k-ten Schichten der beiden Lösungen in Fluoreszenz von der Wellenlänge Λ verwandelt. Für die Intensitäten $J_{1k\Lambda}$ und $J_{2k\Lambda}$ des erzeugten Lichtes haben wir:

$$J_{1k\Lambda} = A_k \cdot f_{1\Lambda}, \qquad J_{2k\Lambda} = A_k f_{2\Lambda},$$

woraus

$$\frac{J_{2k\Lambda}}{J_{1k\Lambda}} = \frac{f_{2\Lambda}}{f_{1\Lambda}}. \tag{3}$$

Die spektrale Zusammensetzung der absorbierten Energie in verschiedenen Schichten ist verschieden. Da aber nach den Versuchen von S. J. Wawilow[1]) die Fluoreszenzausbeute von der Wellenlänge des erregenden Lichtes praktisch unabhängig ist[2]), und nach den Angaben von E. Nichols und E. Merritt[3]) auch die Energieverteilung im Fluoreszenzspektrum nicht

[1]) S. J. Wawilow, Phil. Mag. **43**, 307, 1922.

[2]) Wenn die Wellenlänge des erregenden Lichtes nicht besonders weit vom Absorptionsmaximum entfernt ist. Diese Bedingung wurde bei unseren Versuchen erfüllt.

[3]) E. Nichols and E. Merritt, Studies in Luminescence 5, 1912.

von der Wellenlänge des erregenden Lichtes abhängt, so ist die rechte Seite der Gleichung (3) für alle Schichten die gleiche, und wir haben folglich für das Verhältnis der Intensitäten des ganzen zu emittierenden Lichtes von der Wellenlänge Λ

$$\frac{J_{2\Lambda}}{J_{1\Lambda}} = \frac{f_{2\Lambda}}{f_{1\Lambda}}\text{[1]}. \tag{4}$$

Für die Intensitäten $J'_{1k\Lambda}$ und $J'_{2k\Lambda}$ der Fluoreszenz der Wellenlänge Λ, die von den k-ten Schichten nach außen herausgeht, haben wir

$$J'_{1k\Lambda} = A_k f_{1\Lambda} e^{-\varkappa_1 C_1 (k-1) dl}; \qquad J'_{2k\Lambda} = A_k f_{2\Lambda} e^{-\varkappa_1 C_2 (k-1) \frac{C_1}{C_2} dl},$$

woraus

$$\frac{J'_{2k\Lambda}}{J'_{1k\Lambda}} = \frac{f'_{2\Lambda}}{f_{1\Lambda}}.$$

Da die rechte Seite von der Nummer der Schicht unabhängig ist, gilt diese Gleichung für eine beliebige Schicht und folglich auch für die Summe aller Schichten; d. h.

$$\frac{J'_{2\Lambda}}{J'_{1\Lambda}} = \frac{f_{2\Lambda}}{f_{1\Lambda}}, \tag{5}$$

wo $J'_{2\Lambda}$ und $J'_{1\Lambda}$ die zu beobachtenden Intensitäten der Fluoreszenz der Wellenlänge Λ sind. Aus (4) und (5) haben wir

$$\frac{J_{2\Lambda}}{J_{1\Lambda}} = \frac{J'_{2\Lambda}}{J'_{1\Lambda}}. \tag{6}$$

Also ist der obige Satz bewiesen.

Wenn die Energieverteilung im Fluoreszenzspektrum von der Konzentration nicht abhängt, können wir den ganzen Prozeß der Auslöschung durch Messungen für eine Wellenlänge verfolgen. Wenn aber die Konzentrationsvergrößerung zu einer Änderung des Fluoreszenzspektrums führt, geht die Auslöschung in verschiedenen Wellenlängen verschieden vor sich. Zur Verfolgung der Auslöschung des gesamten Fluoreszenzlichtes müssen wir deshalb: 1. Die Messung der Intensitätsänderung des zu beob-

[1]) Die Bedingung der Unveränderlichkeit der rechten Seite der Gleichung (3) bedeutet, daß der Auslöschungsgang der Fluoreszenz der untersuchten Wellenlänge von der Wellenlänge des zur Erregung benutzten Lichtes nicht abhängt. Bei der monochromatischen Erregung wird diese Bedingung automatisch erfüllt. Bei der Erfüllung der im Text erwähnten Regeln bleibt die rechte Seite der Gleichung (3) auch im allgemeinen Falle unverändert. Die Versuche von Wawilow sowie von Nichols und Merritt wurden bei kleinen Konzentrationen ausgeführt. Bei großen Konzentrationen können in einigen Fällen vielleicht Abweichungen von den oben erwähnten Regeln vorhanden sein; doch werden diese Abweichungen bei der Erregung durch das Lichtfilter sehr gering.

achtenden Lichtes in verschiedenen Wellen ausführen. Diese Messung gibt uns, gemäß dem oben gegebenen Satze, die Auslöschung des emittierenden Lichtes der betreffenden Wellenlänge [1]). 2. Mittels Messungen in ganz dünnen Schichten von verdünnten Lösungen ($\sim 10^{-5}$ g/cm^3), wo die sekundäre Absorption praktisch nicht vorhanden ist, die anfängliche Energieverteilung im Fluoreszenzspektrum feststellen. 3. Von dieser Energieverteilung ausgehend, die weiteren Fluoreszenzspektren konstruieren. Die Flächeninhalte der betreffenden Kurven geben uns die Intensitäten des gesamten Fluoreszenzlichtes bei verschiedenen Konzentrationen.

§ 3. Die Fluoreszenzauslöschung in festen Lösungen. Die Versuche mit festen Lösungen wurden an Fluorescein und Rhodulin orange N ausgeführt. Als Lösungsmittel wurde Zucker gewählt, aus dem man leicht ganz durchsichtige glasartige Plättchen herstellen kann.

Die gewöhnlich gebrauchte Gelatine war für unsere Zwecke untauglich, da sie selbst in dicken Schichten, die bei kleinen Konzentrationen notwendig sind, einen sehr bedeutenden Teil des erregenden und emittierten Lichtes absorbiert. Auch die Zusammensetzung des Zuckers ist viel besser definiert als die der Gelatine.

Alle zu vergleichenden Zuckerplättchen wurden in gleicher Weise zubereitet. Zum Zucker wurde die nötige Quantität der Grundfarbstofflösung und Wasser (nicht weniger als die Hälfte des Zuckergewichts) zugesetzt. Der Fluoresceinlösung wurde noch NH_4OH zugegeben, immer in der gleichen Menge auf 1 g des Zuckers und in einer Menge, welche die für die Bildung des Ammoniak-Fluoresceinsalzes nötige weit übertraf. Die Lösungen wurden langsam erwärmt, im Falle des Fluoresceins bis 143°, im Falle des Rhodulins bis 160° C, und in eine massive metallische Form, die mit ganz dünnen Glimmerblättchen belegt war, eingegossen. Um die Kristallisation zu vermeiden, wurde die Form schnell abgekühlt.

Wie von S. J. Wawilow und Verfasser [2]) gezeigt wurde, besteht die Lumineszenz der Zuckerphosphore aus zwei gesonderten Prozessen: der Fluoreszenz, die weniger als 10^{-6} sec, und der Phosphoreszenz, die einige Sekunden dauert. In der vorliegenden Arbeit wurde das gesamte Licht der Fluoreszenz und der Phosphoreszenz gemessen Darum war es nötig feszustellen, welche von diesen Lichtarten die wichtigste ist und den Gang der Auslöschungskurve bestimmt. Das wurde mittels einer besonderen Anordnung geprüft.

---

[1]) Hier sehen wir von der sekundären Fluoreszenz ab, die bei der Absorption der primären Fluoreszenz entsteht. In einer früheren Arbeit (ZS. f. Phys. **26**, 275, 1924) hat der Verfasser gezeigt, daß sie in Farbstofflösungen mit einer großen Fluoreszenzausbeute einen merklichen Teil des gesamten Fluoreszenzlichtes betragen kann. Doch ist die genaue Berechnung der sekundären Fluoreszenz im allgemeinen Falle sehr verwickelt. Deswegen wird weiter im entsprechenden Teil der Arbeit nur ihre mögliche Rolle angezeigt.

[2]) S. J. Wawilow und W. L. Lewschin, ZS. f. Phys. **35**, 926, 1926.

Die metallische Scheibe A (Fig. 1) sitzt auf der Achse des Synchronmotors und rotiert schnell; jedesmal, wenn sie die in der Figur gezeichnete Lage durcheilt, entladet sie die Kondensatoren, die zum sekundären Strom des Transformators geschaltet sind; das gibt einen Funken in der Funkenstrecke F, die hinter der Scheibe angeordnet ist. Zwischen dem Funken und der Scheibe ist in der Höhe der Öffnung a der Phosphor Ph aufgestellt, den der Funke durch das Lichtfilter L erregt. Der Beobachter B, der vor der Scheibe steht, sieht in diesem Moment durch die Öffnung a die Fluoreszenz des Phosphors. Im folgenden Moment, nachdem sich die Scheibe etwas gedreht und der Funke aufgehört hat, verschwindet die Fluoreszenz und der Beobachter sieht jetzt durch die Öffnung b die Phosphoreszenz. Da die Scheibe sehr schnell rotiert, so sieht der Beobachter gleichzeitig links die Fluoreszenz durch a, rechts die Phosphoreszenz durch b.

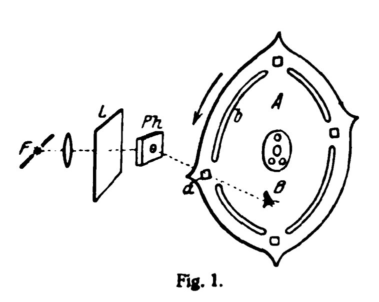


Fig. 1.

Quantitative Messungen wurden einstweilen nicht ausgeführt, aber es wurde beobachtet, daß sogar im Rhodulin, das besonders stark phosphoresziert, die Phosphoreszenz nicht mehr als 10 bis 15 Proz. der Fluoreszenz beträgt. In Fluoresceinphosphoren ist die Phosphoreszenz ganz gering. Deswegen charakterisieren die unten angeführten Auslöschungskurven fast ausschließlich die Auslöschung der Fluoreszenz.

Die Resultate der Messungen sind in der Tabelle 1 und in den Fig. 2, 3 und 4 zusammengestellt. In der Tabelle gibt die erste Zeile jedes Farbstoffs die anfängliche Energieverteilung, die in dünnen Schichten bei Konzentrationen, welche außerhalb des Auslöschungsgebietes liegen, gemessen wurden. Die anderen Zeilen geben die Änderung der Fluoreszenzintensitäten in verschiedenen Wellenlängen wieder. Die letzte Spalte der Tabelle zeigt den Gang der Auslöschung für das gesamte Lumineszenzlicht[1]).

[1]) Die anfängliche Fluoreszenzausbeute des Fluoresceins im Zucker ist beinahe gleich der im Wasser, welche nach den Angaben von Wawilow (l. c.) $\sim$ 0,71 ist. Wie schon bemerkt wurde, ist ein Einfluß der sekundären Fluoreszenz bei unseren Angaben nicht ausgeschlossen. Dieser Einfluß nimmt schnell mit der Konzentrationsvergrößeruug ab, denn die primäre Fluoreszenz ist der ersten Potenz der Fluoreszenzausbeute proportional, die sekundäre Fluoreszenz der zweiten Potenz. Nehmen wir zum Beispiel an, daß bei der Fluoresceinkonzentration 10^{-4} die sekundäre Fluoreszenz 20 Proz. der primären Fluoreszenz ist, so wird sie bei 10^{-2} nur 4 Proz. der primären Fluoreszenz betragen. Deswegen sind die Zahlen der Tabelle 1 etwas kleiner, besonders bei großen Konzentrationen. Hier können wir statt 0,07 (Fluorescein $2 \cdot 10^{-2}$) die Werte 0,09 und sogar 0,1 erwarten. In der Arbeit von Wawilow mit flüssigen Lösungen ist die Korrektion für die sekundäre Fluoreszenz auch nicht angebracht. Deswegen ist die Vergleichung der Kurven I und II der Fig. 4 mit den punktierten Kurven berechtigt.

Tabelle 1. Die Fluoreszenzauslöschung in festen Zuckerlösungen.

Farbstoff	λ in $m\mu$ / C g/g	488	496	505	514	524	535	546,5	559,5	573,5	588,5	Gesamte Lumineszenz
Rhodulin orange N Bayer	Energieverteilung[1])	—	165?	375	715	1050	960	732	510	400	295?	
	$0,5 \cdot 10^{-3}$	—	—	—	1,11?	0,99	0,98	0,98	0,93	0,88?	0,83?	0,97
	$1 \cdot 10^{-3}$ [2])	—	—	—	1,00	1,00	1,00	1,00	1,00	1,00	1,00	1,00
	$2 \cdot 10^{-3}$	—	—	—	0,94	0,78?	0,97	0,90	1,08	0,98	1,05	0,96
	$3 \cdot 10^{-3}$	—	—	—	0,63	0,65	0,62	0,67	0,74	0,93	0,98	0,72
	$6 \cdot 10^{-3}$	—	—	—	0,43	0,47	0,46	0,46	0,46	0,66	0,77	0,50
	$10 \cdot 10^{-3}$	—	—	—	0,19	0,17	0,19	0,21	0,27	0,36	0,51	0,24
	$20 \cdot 10^{-3}$	—	—	—	0,06	0,05	0,06	0,07	0,13	0,16	0,34	0,09
Fluorescein Ferrein[4]) + NH_4OH	Energieverteilung[3])	6	24	60	130	214	193	147	100	57	34	
	$0,1 \cdot 10^{-3}$	1,00	1,00	1,00	1,00	1,00	1,00	1,00	1,00	1,00	1,00	1,00
	$0,3 \cdot 10^{-3}$	0,94	1,08	1,28	0,95	0,98	0,94	0,86	0,90	1,15	1,24	0,97
	$1 \cdot 10^{-3}$	1,00	1,01	1,29	0,86	0,84	0,72	0,71	0,81	1,04	0,94	0,83
	$2 \cdot 10^{-3}$	0,95	1,34	1,40	0,94	0,70	0,64	0,64	0,70	0,99	1,04	0,79
	$3 \cdot 10^{-3}$	1,07	1,20	1,28	0,89	0,64	0,57	0,62	0,57	0,90	0,58	0,70
	$5 \cdot 10^{-3}$	—	1,13	1,18	0,62	0,43	0,29	0,29	0,33	0,45	—	0,38
	$10 \cdot 10^{-3}$	—	0,36	0,37	0,22	0,17	0,16	0,18	0,22	0,40	—	0,21
	$20 \cdot 10^{-3}$	—	—	—	0,06	0,06	0,06	0,06	0,08	—	—	0,07

1) Diese Energieverteilung wurde auf der dünnen ($\sim$ 3,5 mm) Schicht von der Konzentration $3 \cdot 10^{-5}$ gemessen.

2) Als Grundkonzentration ist hier 10^{-3}, nicht $5 \cdot 10^{-4}$ gewählt, weil die erste viel genauer gemessen wurde.

3) Diese Energieverteilung wurde für die Konzentration $2 \cdot 10^{-5}$ gemessen.

4) Die Konzentrationen der Fluoresceinlösungen sind für das Fluorescein selber, nicht aber für das Ammoniaksalz berechnet. Außerdem ist für die beiden Farbstoffe der Zuckerinhalt gleich 1 angenommen. Außer Zucker enthalten unsere Phosphore beinahe 5,5 Proz. Wasser.

Fig. 2 und 3 geben die Fluoreszenzspektren bei den verschiedenen Konzentrationen, die durch die Multiplikation der ersten Zeile jedes

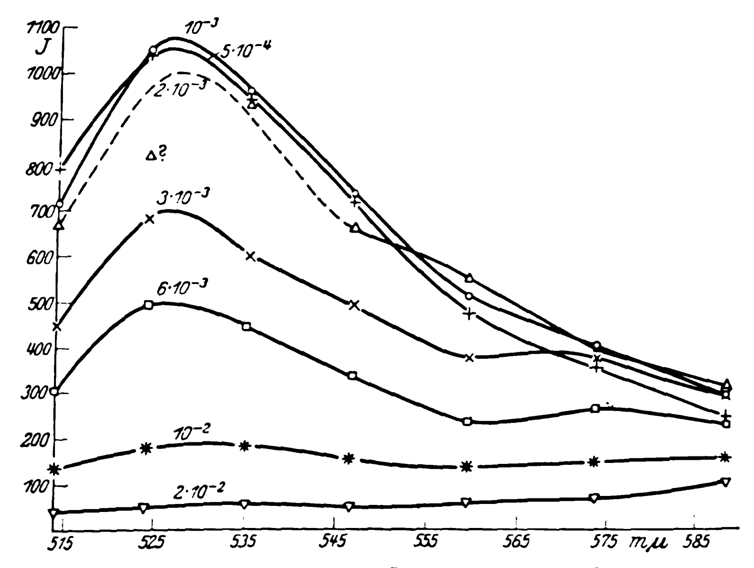


Fig. 2. Fluoreszenzspektren von Rhodulin orange N im Zucker bei verschiedenen Konzentrationen.

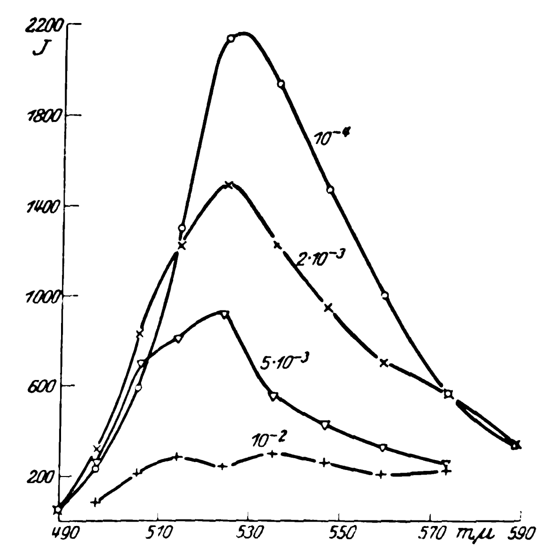


Fig. 3. Fluoreszenzspektren von Fluorescein im Zucker bei verschiedenen Konzentrationen.

Farbstoffs für die folgende erhalten wurden. Fig. 4 zeigt den Auslöschungsgang des gesamten Lumineszenzlichts, der mittels der graphischen

Integration der Kurven der Fig. 2 und 3 bestimmt wurde. Die Kurve I gibt die Auslöschung in den Rhodulinphosphoren, die Kurve II die Auslöschung in Fluoresceinphosphoren. Die entsprechenden Zahlenangaben sind aus der letzten Spalte der Tabelle 1 genommen, nur sind in der Fig. 4 die Konzentrationen in g/cm³ eingezeichnet. Die punktierten Kurven 1 und 2 sind zum Vergleich eingetragen; sie geben den Auslöschungsverlauf des Fluoresceins im Äthylalkohol und im Glycerin nach den Angaben von S. J. Wawilow.

Wir gehen jetzt zur Besprechung der Resultate über.

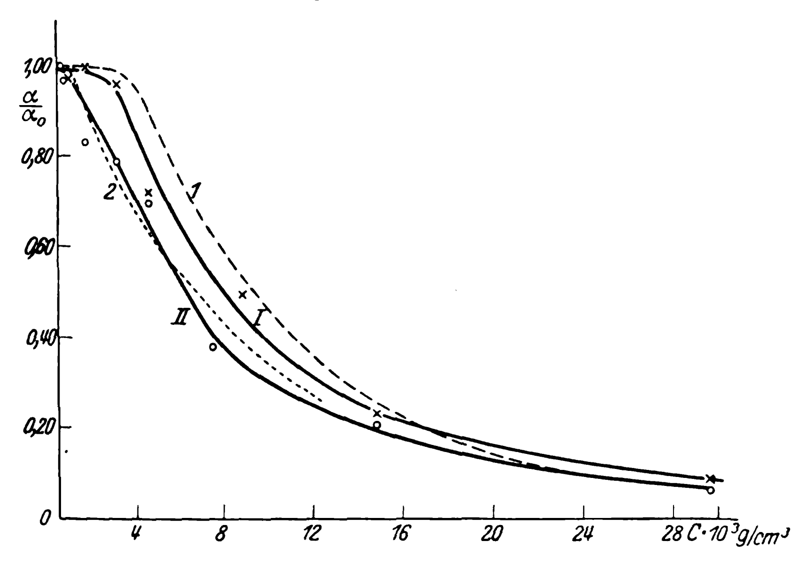


Fig. 4. Die Auslöschung der gesamten Lumineszenz von Farbstofflösungen. Ausgezogene Kurve I × — Rhodulin im Zucker; ausgezogene Kurve II ○ — Fluorescein im Zucker; gestrichelte Kurve 1 — Fluorescein im Äthylalkohol; gestrichelte Kurve 2 — Fluorescein im Glycerin.

1. Der Versuch ergibt: Die Auslöschung der Farbstofffluoreszenz verläuft in festen Lösungen bei ungefähr den gleichen Konzentrationen wie in flüssigen Lösungen. Auch die Form der Auslöschungskurven in flüssigen und in festen Lösungen ist dieselbe[1]). Daraus folgt: Die Fluoreszenzauslöschung ist in festen Lösungen im großen und ganzen von derselben Natur wie in flüssigen. Da aber in festen Lösungen keine Zusammenstöße zwischen den Farbstoffmolekülen stattfinden, so ist es

[1]) Eine besonders gute Übereinstimmung gibt die Kurve I von Rhodulin. Fluoresceinkurve II hat im Anfange keinen flachen Verlauf. Die Lage der entsprechenden Punkte ist aber nicht genau genug bestimmt, um dieses letztere Resultat für ein ganz definitives zu halten.

sehr wenig wahrscheinlich, daß diese auch in flüssigen Lösungen eine wichtige Rolle spielen.

2. Der Versuch gibt die mittleren Abstände der Zentren der Farbstoffmoleküle bei verschiedenen Graden der Auslöschung. Diese Abstände sind viel bestimmter als in flüssigen Lösungen, weil das erregte Molekül während seiner Lebensdauer seine Lage praktisch nicht ändert. Für den mittleren Abstand d der Zentren von Fluorescein haben wir bei der Konzentration $1{,}6 \cdot 10^{-2}\,g/g : d = 2{,}8 \cdot 10^{-7}$ cm. Der Halbmesser der Fluoresceinmoleküle (aus Diffusionsangaben) ist $\sim 3{,}7 \cdot 10^{-8}$; der Halbmesser der Zuckermoleküle (aus der Dichte) $\sim 3{,}4 \cdot 10^{-8}$. Also bei der Konzentration $1{,}6 \cdot 10^{-2}\,g/g$, wo schon 89 Proz. der Fluoreszenz ausgelöscht sind, sind die Farbstoffmoleküle im Mittel durch drei Zuckermoleküle getrennt. Bei solchen Abständen finden die Wechselwirkungen der Farbstoffmoleküle wahrscheinlich nicht statt; es können aber auch bei einem so großen mittleren Abstande zufällig einige Moleküle vorhanden sein, die fast unmittelbar aneinanderliegen. Es wäre wünschenswert, ihre Zahl und ihre mögliche auslöschende Wirkung irgendwie abzuschätzen.

Diese Abschätzung kann man in verschiedener Weise machen. Nehmen wir an, daß, wenn ein Farbstoffmolekül von einem anderen durch ein Zuckermolekül getrennt ist, ihre gegenseitige Wirkung ausgeschlossen ist. Diesenfalls entsprechen jedem Fluoresceinmolekül beinahe 8 Moleküle des Zuckers. Die Aufgabe ist nun die folgende: Wir haben eine unendliche Anzahl von Farbstoff- und Zuckermolekülen im Gemisch. Zu n Molekülen des Zuckers kommen m Moleküle des Farbstoffs hinzu. Wir ziehen aus diesem Gemisch ein Farbstoffmolekül heraus. Wenn wir weiter achtmal nacheinander die Zuckermoleküle herausziehen werden, so kann man aus ihnen eine undurchlässige Wand bilden; die Auslöschung kommt da nicht zustande. Wenn aber eines von diesen ersten 8 Molekülen das zweite Farbstoffmolekül ist, so findet die Auslöschung statt. Die Wahrscheinlichkeit der Auslöschung ist dann:

$$W = \sum_{\nu = 1}^{\nu = 8} \left(\frac{n}{n+m}\right)^{\nu - 1} \frac{m}{n+m}.$$

Nach dieser Formel können wir die zu erwartende Fluoreszenzauslöschung ungefähr abschätzen.

Die Berechnungen ergeben, daß z. B. bei der oben angenommenen Konzentration $1{,}6 \cdot 10^{-2}\,g/g$ statt 89 nur $\sim 12{,}5$ Proz. der Fluoreszenz ausgelöscht werden. Deswegen ist das zufällige Vorhandensein einiger einzelnen Farbstoffmoleküle in den Wirkungssphären der anderen nicht ausreichend für die Erklärung der Erscheinung. Viel wahrscheinlicher ist, daß bei der Vorbereitung der Phosphore sich die nicht fluoreszenzfähigen polymolekularen Gruppen des Farbstoffs bilden, die bei weiterem Übergang zum festen Zustande nicht zerfallen.

Als die vorliegende Arbeit schon im Gange war[1]), wurden die Beobachtungen von E. Nichols und M. Slattery[2]) über die Phosphoreszenzauslöschung der Uranylphosphore veröffentlicht. Da diese Verfasser leider nicht die Phosphoreszenzausbeute, sondern das beobachtete Phosphoreszenzlicht untersucht haben, welches nicht nur durch die sekundäre Absorption, sondern auch durch die Absorption in dem gefärbten Lösungsmittel gefälscht wurde, so ist die quantitative Vergleichung der Auslöschungserscheinung in Uranyl- und Farbstoffphosphoren nicht möglich.

Eine Erklärung der Auslöschung von Uranylphosphoren hat E. Merritt[3]) vorgeschlagen. Der Ausgangspunkt seiner Berechnungen ist ein zufälliges Vorhandensein eines Moleküls des Uranylsalzes neben einem anderen. Aus den Werten der Konstanten der Endformel schließt Merritt, daß, wenn zwei Uranylmoleküle durch zwei Moleküle des Lösungsmittels getrennt sind, sie schon sehr stark aufeinander auslöschend wirken. Da aber sogar in reinen Uranylsalzen in manchen Fällen eine sehr starke Phosphoreszenz zu beobachten ist, so sprechen, wie uns scheint, so große Werte der Wirkungssphären gegen die Ausgangsannahme der Theorie und zeigen, daß auch die Auslöschung der Uranylphosphore kaum durch eine zufällige Annäherung der separaten Uranylmoleküle erklärt sein könnte. Am Ende seiner Abhandlung spricht E. Merritt selbst über die Möglichkeit der Bildung der polymerisierten Moleküle oder komplexen Moleküle, die aus zwei Moleküle des aktiven Stoffes und einem Molekül des Lösungsmittels bestehen. Diesen Umstand läßt er leider in seiner Theorie außer acht.

3. Der Versuch ergibt: Die Konzentrationsvergrößerung ruft eine bedeutende Änderung des Fluoreszenzspektrums hervor. Bei Rhodulin haben wir eine Verstärkung des langwelligen Gebiets des Spektrums. Bei kleinen Konzentrationen ist die Fluoreszenz grün, bei den Konzentrationen, die größer als $2 . 10^{-2}$ g/g sind, ist die Fluoreszenz schon orange. Bei dem Fluorescein haben wir eine noch viel verwickeltere Änderung des Spektrums. Diese Abänderungen der Spektren sprechen dafür, daß in fluoreszierenden Molekülen eine Umwandlung vor sich geht. Es ist sehr wahrscheinlich, daß diese Umwandlung die Fluoreszenzfähigkeit der Moleküle erniedrigen wird. Es entsteht die Frage, ob die Änderung des Fluoreszenzspektrums immer von der Auslöschung begleitet ist und vielleicht eine wichtige Rolle in dieser Erscheinung spielt. Dazu wurden die folgenden Versuche mit flüssigen Lösungen angestellt.

§ 4. Die Untersuchung der Fluoreszenz- und Absorptionsspektren der flüssigen Lösungen. a) Die Fluoreszenzspektren. Diese Untersuchungen wurden an wässerigen Lösungen von Rhodulin orange N und Fluorescein ausgeführt. In Rhodulinlösungen wurden qualitativ ganz dieselben Abänderungen des Fluoreszenzspektrums beobachtet wie in Zuckerlösungen. Die Fluoresceinlösungen wurden quantitativ geprüft, und es wurde keine meßbare Änderung des Fluoreszenz-

[1]) W. L. Lewschin, ZS. f. Phys. **34**, 336, 1925.

[2]) E. Nichols und M. Slattery, Journ. Opt. Soc. Amer. **12**, 449, 1926.

[3]) E. Merritt, ebenda, S. 613.

spektrums bei der Konzentrationsvergrößerung gefunden. Schon von S. J. Wawilow[1]) wurde gezeigt, daß das langwellige Gebiet des Fluoreszenzspektrums von Fluorescein bis zur Konzentration $4{,}4 \,.\, 10^{-3}$ (wobei die Fluoreszenzausbeute nur 22 Proz. ihres Anfangswertes beträgt) unverändert bleibt. Der in § 2 angeführte Satz hat die Möglichkeit gegeben, die Messungen auch auf das kurzwellige Gebiet des Spektrums auszudehnen. Die Untersuchungen wurden bis zur Konzentration 10^{-2} durchgeführt (wo die Fluoreszenzausbeute nur 3,7 Proz. ihres Anfangswertes beträgt). Die Resultate sind in der Tabelle 2 aufgeführt und in der Fig. 5 dargestellt. In der Figur und in der Tabelle sind die Werte $J_{C\lambda}/J_{0\lambda}$ angegeben; $J_{C\lambda}$ ist die Fluoreszenzintensität der Wellenlänge λ bei der Konzentration C, $J_{0\lambda}$ diejenige bei der Konzentration $2 \,.\, 10^{-4}$.

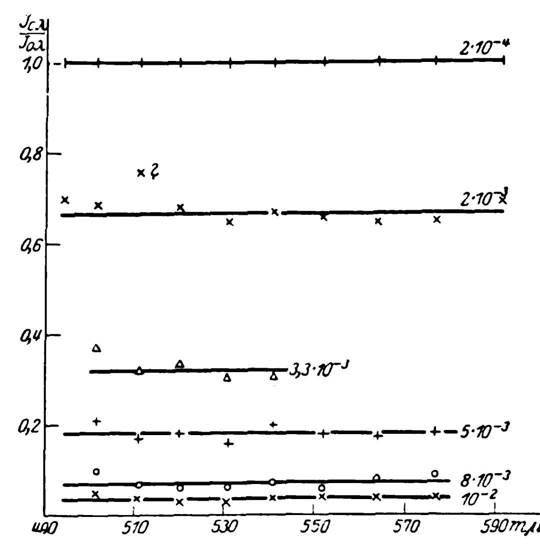


Fig. 5. Unveränderlichkeit des Fluoreszenzspektrums von Fluorescein in wässerigen Lösungen bei verschiedenen Konzentrationen.

Das Beispiel von Fluorescein in Wasser zeigt, daß die Auslöschung ohne eine Änderung des Spektrums verlaufen kann[2]). Deswegen sollen wir annehmen, daß bei großen Konzentrationen ein Prozeß vor sich geht, der einerseits die Auslöschung hervorruft, andererseits zuweilen, aber nicht immer, auch zu einer Spektrumsänderung führt. Im letzten Falle rührt ein Teil der Fluoreszenz von den umgewandelten Molekülen her. Deswegen wird die ganze Erscheinung verwickelter.

b) Die Absorptionsspektren. Die Untersuchung der Absorptionsspektren kann uns ein wichtiges Anzeichen für das Vorhandensein einer Veränderung im absorbierenden Mittel geben. Vom Standpunkt

[1]) S. J. Wawilow, l. c.

[2]) Diese Versuche zeigen auch, daß die bei kleinen Konzentrationen vorhandene sekundäre Fluoreszenz merklich die Energieverteilung in dem Fluoreszenz spektrum nicht ändert.

Tabelle 2. Die Unveränderlichkeit des Fluoreszenzspektrums von Fluorescein[1]) in wässerigen Lösungen.

C g/g \ λ in mμ	494	501,5	511	520	530,7	541	552	564	577	592
$0{,}2 \cdot 10^{-3}$	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1
$2 \cdot 10^{-3}$	0,70	0,69	0,76	0,68	0,65	0,67	0,66	0,65	0,65	0,69
$3{,}3 \cdot 10^{-3}$	—	0,37	0,32	0,33	0,30	0,30	—	—	—	—
$5 \cdot 10^{-3}$	—	0,21	0,17	0,18	0,16	0,20	0,18	0,17	0,18	—
$8 \cdot 10^{-3}$	—	0,10	0,07	0,06	0,06	0,07	0,06	0,08	0,09	—
$10 \cdot 10^{-3}$	—	0,05	0,04	0,03	0,03	0,04	0,04	0,04	0,04	—

der Polymerisation müssen wir bei großen Konzentrationen einige Abweichungen vom Beerschen Gesetz erwarten. Und wirklich hat schon B. Walter[2]) bemerkt, daß dies Gesetz bei großen Konzentrationen in dem sehr langwelligen Gebiet des Absorptionsspektrums nicht gilt. Weitere quantitative Messungen wurden von Söderborg[3]) und von van der Plaats[4]) ausgeführt. Die genannten Forscher haben festgestellt, daß 1. bei sehr großen Konzentrationen von Eosin und Erythrosin, so auch bei manchen nicht fluoreszierenden Farbstoffen, das Beersche Gesetz gilt; 2. beim Übergang von den großen zu den kleinen Konzentrationen einige Abweichungen von diesem Gesetz in Fluorescein, Eosin und Erythrosin stattfinden, sehr große bei Erythrosin, geringe bei Fluorescein. Auf die Gültigkeit des Beerschen Gesetzes bei kleinen Konzentrationen dieser Farbstoffe schließt Söderborg nur indirekt. Beide Verfasser stellen die Abweichungen vom Beerschen Gesetz in Zusammenhang mit der Fluoreszenzentwicklung. Da sie aber keine quantitative Messung der Fluoreszenzausbeute ausgeführt haben, so war es wichtig, diesen Parallelismus wirklich zu verfolgen.

An Fluorescein wurden von Söderborg zwei Absorptionskurven, für die Konzentrationen $5{,}3 \cdot 10^{-4}$ und $4{,}9 \cdot 10^{-2}$, aufgenommen. Das Maximum der zweiten Kurve liegt um 19 Proz. niedriger, auch die Gestalt der Kurve ändert sich. Da einerseits die Absorptionsmessungen bei großen Konzentrationen sehr dünne Lösungsschichten verlangen ($< 10^{-3}$ cm), andererseits, da die zu erwartenden Abweichungen klein sein sollten, so daß schon eine geringe Ungenauigkeit in der Bestimmung

[1]) Die Grundlösung enthielt nach Gewicht 90 Tle. H_2O, 10 Tle. NH_4OH (spez. Gew. 0,88) und 2 Tle. Fluorescein. Die weiteren Lösungen wurden aus dieser Grundlösung durch Wasserzusatz erhalten. Es sei bemerkt, daß der Alkaliinhalt einen Einfluß auf den Auslöschungsverlauf ausübt.

[2]) B. Walter, l. c.

[3]) B. Söderborg, Ark. f. Mat., Ast. och Fysik **9**, Nr. 7, 1913.

[4]) B. J. van der Plaats, Ann. d. Phys. **47**, 429, 1915.

der Schichtdicke zu unrichtigen Schlüssen führen könnte, wurde in der vorliegenden Arbeit der Absorptionskoeffizient für große Konzentrationen, $5 \cdot 10^{-4}$, $1{,}16 \cdot 10^{-2}$ und $2 \cdot 10^{-2}$, nur relativ gemessen, indem die maximalen Werte der Absorptionskoeffizienten für alle Kurven gleichgemacht wurden. Unsere Messungen geben deswegen für diese Konzentrationen nur die Änderung der Gestalt der Absorptionskurven. Für die Konzentrationen 10^{-5} und $2 \cdot 10^{-4}$ sind in der Tabelle 3 die absoluten Werte der Absorptionskoeffizienten mitgeteilt. Die Ausrechnung wurde nach der Formel $\varkappa = \frac{1}{C d} \ln \frac{J_0}{J}$ durchgeführt, wo $\varkappa$ den Absorptionskoeffizienten, C die Konzentration des Fluoresceins, d die Dicke der Schicht in Zentimeter, J und J_0 die Intensitäten des durchgegangenen und des fallenden Lichtes bedeuten.

Tabelle 3.

Die mit 10^{-5} multiplizierten Absorptionskoeffizienten von Fluorescein in wässerigen Ammoniaklösungen bei verschiedenen Konzentrationen [1]).

C	$\lambda = 425$	438,3	448,5	459,5	472	478	486	494	501,5	511	520	541 mμ
						Absolute Messungen.						
10^{-5}	0,38	0,64	1,09	1,77	2,42	3,14	4,36	5,13	3,73	1,67	0,32	—
$2 \cdot 10^{-4}$	0,43	0,60	0,95	1,78	2,58	3,21	4,35	5,08	3,72	1,36	0,43	—
						Relative Messungen.						
$5 \cdot 10^{-4}$	0,41	0,52	0,94	1,83	2,78	3,36	4,45	5,13	4,17	2,00	0,67	0,20
$1{,}16 \cdot 10^{-2}$	—	0,63	1,27	1,71	2,95	3,08	4,27	5,13	3,89	1,93	0,85	0,33
$2 \cdot 10^{-2}$	53,5?	0,74	1,14	2,07	3,27	3,63	4,40	5,13	4,45	2,53	0,94	—

Aus der Tabelle 3 und Fig. 6 sehen wir, daß bei kleinen Konzentrationen, 10^{-5} und $2 \cdot 10^{-4}$, bei welchen keine Auslöschung vorhanden ist, auch die Absorptionskoeffizienten sich nicht ändern. Bei der Konzentration $5 \cdot 10^{-4}$, wo die Auslöschung merkbar wird, tritt auch erst eine Gestaltsänderung der Absorptionskurve hervor, die bei weiterer Konzentrationsvergrößerung progressiv größer wird. Deswegen können wir wirklich im Fluorescein einen Parallelismus zwischen den Absorptionsänderungen und der Fluoreszenzauslöschung feststellen.

§ 5. **Der Einfluß der Temperatur auf die Fluoreszenzausbeute und auf die Emissions- und Absorptionsspektren.** Es wurde in § 1 erwähnt, daß vom Standpunkt der Theorie der Stöße zweiter Art die Temperaturerhöhung der fluoreszierenden Lösungen eine

1) Grundlösung dieselbe wie bei den Messungen der Fluoreszenzspektren.

bedeutende auslöschende Wirkung ausüben muß, denn die Zahl der Stöße bei der Temperaturerhöhung schnell zunimmt. Wenn die Polymerisation die Grundursache der Auslöschung ist, so wird die Temperaturerhöhung in verschiedenen Fällen verschieden wirken. In der Tat, es sei N die Zahl der Farbstoffmoleküle in 1 cm³ der Lösung; bei niedriger Temperatur bilden sich in der Sekunde n_0 nicht fluoreszenzfähige Molekulargruppen, jede aus β Molekülen bestehend; es sei weiter τ_0 die mittlere

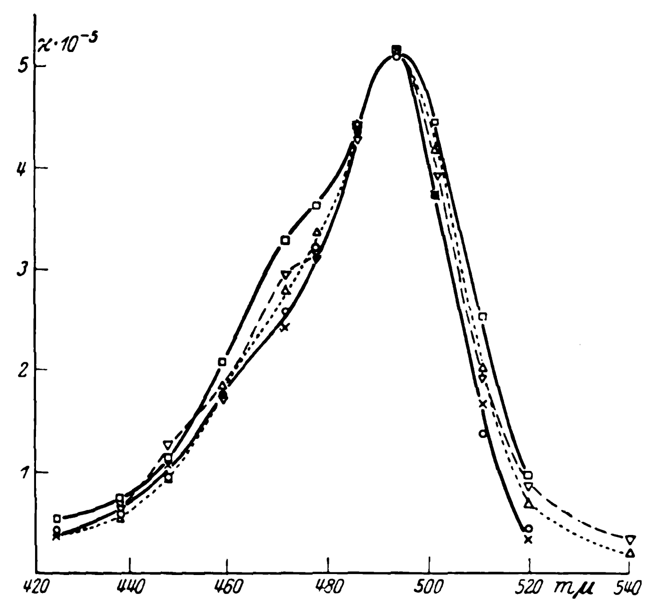


Fig. 6. Die Absorptionskurven der wässerigen Lösungen von Fluorescein bei verschiedenen Konzentrationen. × — die Konzentration 10^{-5}, ○ — $2 . 10^{-4}$; beiden Konzentrationen entspricht eine ausgezogene Kurve. △ — die Konzentration $5 . 10^{-4}$, ▽ — $1,16 . 10^{-3}$, □ — $2 . 10^{-2}$.

Lebensdauer einer solchen Gruppe bei der gegebenen Temperatur. Dann werden im beliebigen Moment die fluoreszenzfähigen Moleküle $1 - \frac{\beta n_0 \tau}{N}$ der gesamten Zahl aller Moleküle betragen. Bei einer höheren Temperatur wird derselbe Teil gleich $1 - \frac{\beta n_1 \tau_1}{N}$, wo n_1 die Zahl der Gruppen, die sich bei dieser Temperatur in einer Sekunde bilden, τ_1 ihre mittlere Lebensdauer ist. Da die Zahl der Zusammentreffen der Farbstoffmoleküle bei höherer Temperatur größer wird, so kann in manchen Fällen $n_1 > n_0$ sein. Andererseits wirken die Moleküle des Lösungsmittels bei höherer Temperatur stärker auf die polymerisierten Moleküle ein. Des-

wegen ist meistenteils $\tau_1 < \tau_0$, woraus $n_1 \tau_1 \gtrless n_0 \tau_0$ wird, und es kann der Teil der fluoreszenzfähigen Moleküle bei höherer Temperatur in einigen Fällen größer, in anderen kleiner als bei niedriger Temperatur sein. In der Literatur finden wir in der Tat Angaben über einen verschiedenen Temperatureinfluß. So macht B. Walter in der oben zitierten Abhandlung eine übrigens ganz qualitative Bemerkung, daß die Erwärmung die Fluoreszenz der konzentrierten wässerigen Lösungen von Fluorescein vergrößert, die Fluoreszenz der alkoholischen Lösungen von Magdala rot dagegen verkleinert. Auch die Fluoreszenz des Rhodamin B in Wasser wird mit der Temperaturerhöhung der Lösungen [1]) rasch kleiner. In vorliegender Arbeit wurden quantitative Messungen des Temperatureinflusses an wässerigen Fluoresceinlösungen bei verschiedenen Konzentrationen ausgeführt. Die Resultate sind in der Tabelle 4 und in den Fig. 7 und 8 wiedergegeben.

Tabelle 4.

Der Einfluß der Temperatur auf die Fluoreszenz der wässerigen Lösungen von Fluorescein [2]).

C	$\frac{\alpha}{\alpha_0}$	α	t °C	$\lambda = 494$	501,5	511	520	530,7	541	552	564	577 mμ	Gesamte Fluoreszenz
				Energieverteilung									
				15,2	51,2	128,0	169,0	146,8	99,0	73,8	52,9	26,7	
10^{-2}	0,03	0,02	24	—	—	—	1,00	1,00	1,00	1,00	—	—	1,00
10^{-2}	—	—	55	—	—	—	1,38	1,67	1,79	1,65	—	—	1,47
10^{-2}	—	—	84	—	—	—	1,67	2,40	3,10	2,78	—	—	2,07
$4{,}9 \cdot 10^{-3}$	0,15	0,11	25,5	—	—	1,00	1,00	1,00	1,00	1,00	—	—	1,00
$4{,}9 \cdot 10^{-3}$	—	—	63	—	—	0,98	1,14	1,37	1,43	1,53	—	—	1,21
$4{,}9 \cdot 10^{-3}$	—	—	87	—	—	0,96	1,13	1,50	1,59	1,76	—	—	1,29
$2{,}5 \cdot 10^{-4}$	1,00	0,71 [3])	22	—	1,00	1,00	1,00	1,00	1,00	1,00	—	1,00	1,00
$2{,}5 \cdot 10^{-4}$	—	—	80	—	0,55	0,55	0,70	0,82	1,06	1,10	—	1,17	0,83

In der zweiten Zeile der Tabelle 4 ist die bei der Konzentration $5 \cdot 10^{-6}$ gemessene Energieverteilung im Fluoreszenzspektrum bei Zimmertemperatur angegeben; sie bleibt, wie oben gezeigt wurde, bei allen Fluoresceinkonzentrationen die gleiche [4]). Um zu zeigen, wie weit in

---

[1]) Siehe S. J. Wawilow und W. L. Lewschin, ZS. f. Phys. **16**, 142, 1923.

[2]) Hier wurde das Natriumsalz des Fluoresceins benutzt: Das Fluorescein wurde in Wasser mit zugesetztem NaOH ($\sim 3 \cdot 10^{-3}$) gelöst. Die Konzentrationen sind für das Fluorescein gegeben.

[3]) Nach Angaben von Wawilow, l. c.

[4]) Es wurden auch Versuche angestellt, wie sich das Fluoreszenzspektrum beim Übergang von einem zu anderen Fluoresceinsalzen ändert. NH_4-, Na-, K- und Ba-Salze wurden geprüft. Die Änderung ist vorhanden, ist aber sehr gering.

den untersuchten Lösungen die Auslöschung vorgeschritten ist, ist in der zweiten Spalte der Tabelle (für Zimmertemperatur) das Verhältnis α/α_0, der Fluoreszenzausbeute α bei der zu untersuchenden Konzentration zur Fluoreszenzausbeute α_0 bei der Konzentration, die außerhalb des Auslöschungsbereichs liegt, angegeben. Bei der graphischen Darstellung (Fig. 7) wurden auch die Intensitäten bei Zimmertemperatur für alle Konzentrationen gleich 1 angenommen. Dann wird die anfängliche

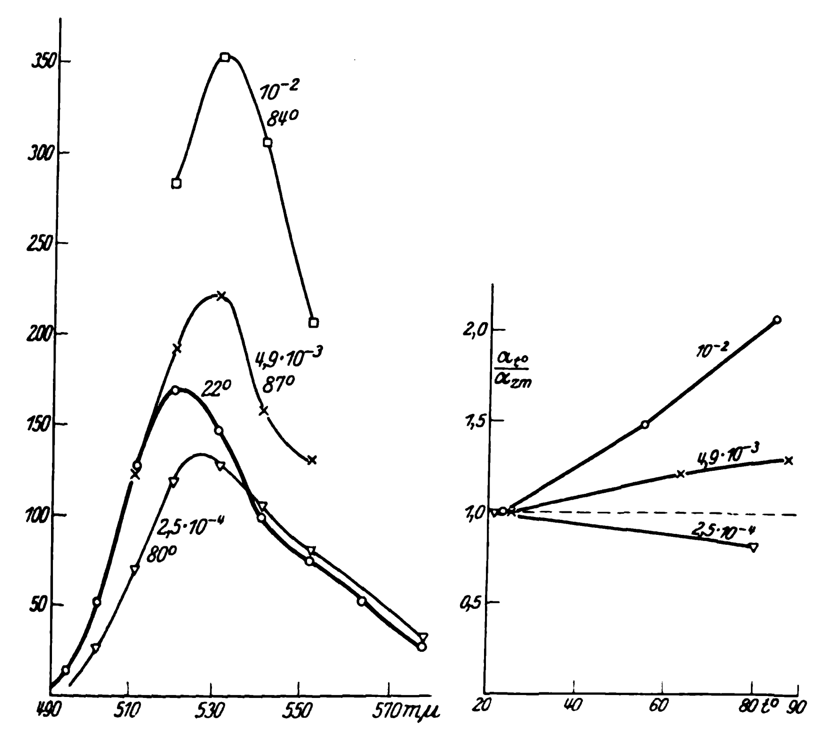


Fig. 7. Der Temperatureinfluß auf die Fluoreszenzspektren der wässerigen Lösungen von Fluorescein bei verschiedenen Konzentrationen.

Fig. 8. Der Temperatureinfluß auf das Fluoreszenzvermögen der wässerigen Lösungen von Fluorescein.

Spektralkurve (22⁰) für alle Konzentrationen dieselbe. Drei andere Kurven geben die Änderung der Spektralkurve bei Erwärmung der Lösungen 10^{-2}, $4,9 . 10^{-3}$ und $2,5 . 10^{-4}$ bis $\sim 84^0$ C. Fig. 8 zeigt die Änderung der vollen Fluoreszenzenergie bei Temperaturerhöhung nach den Angaben der letzten Spalte der Tabelle 4. Für die Konzentrationen 4,9 und $1 . 10^{-2}$ sind diese Angaben durch Messung der Intensitätsänderung der Maxima der entsprechenden Spektralkurven erhalten; für die Kon-

zentration $2{,}5 \cdot 10^{-4}$ durch Messung der Flächeninhalte der Spektralkurven bei Zimmertemperatur und bei 80°.

Aus den Versuchen über den Temperatureinfluß folgt:

1. Bei Konzentrationen, die im Auslöschungsbereich liegen, ruft die Erwärmung der wässerigen Fluoresceinlösungen eine bedeutende Vergrößerung der Fluoreszenzausbeute hervor. Die relative Vergrößerung der Ausbeute geht schneller bei großen Konzentrationen, so ist sie für die Lösung 10^{-2} viel stärker als für die Lösung $4{,}9 \cdot 10^{-3}$. Das ist leicht verständlich, da bei der Konzentration 10^{-2} die Fluoreszenzausbeute α bei Zimmertemperatur sehr gering ($\alpha = 0{,}02$) ist, und schon eine kleine Zunahme eine bedeutende relative Vergrößerung der Ausbeute hervorruft. Bei der Konzentration $4{,}9 \cdot 10^{-3}$ ist α schon 0,11.

2. Bei Konzentrationen, die außerhalb des Auslöschungsgebietes liegen, ruft die Erwärmung zwar keine große, aber doch eine ganz merkliche Abnahme der Fluoreszenzausbeute hervor. Wenn die Polymerisation die Auslöschung bewirkt, so können wir für diese Konzentrationen keine weitere Zunahme der Fluoreszenzausbeute bei Temperaturerhöhung erwarten. Die Abnahme der Ausbeute müssen wir aber der Wirkung eines neuen Faktors, die bei großen Konzentrationen verdeckt ist, zuschreiben. Es ist möglich, daß die auslöschende Wirkung des Lösungsmittels sich bei der Erwärmung vergrößert, vielleicht aber auch, daß die Zusammenstöße zwischen den Farbstoffmolekülen, die bei diesen Konzentrationen und bei Zimmertemperatur noch keine Rolle spielen, beginnen, bei Temperaturerhöhung auslöschend zu wirken [1]).

3. Die Erwärmung verschiebt das Fluoreszenzspektrum beträchtlich gegen den Bereich der langen Wellen.

Der Einfluß der Temperatur auf das Absorptionsspektrum. Nachdem die Verschiebung des Fluoreszenzspektrums bei der Erwärmung festgestellt war, war es interessant, auch den Einfluß der Temperatur auf das Absorptionsspektrum zu untersuchen. Tabelle 5 und Fig. 9 geben die absolute Größe der Absorptionskoeffizienten des Natriumsalzes des Fluoresceins bei den Temperaturen 17 und 78° C wieder.

---

[1]) Es wurden auch Versuche der Erwärmung der Lösungen 10^{-5} und $5 \cdot 10^{-6}$ ausgeführt. Die Erwärmung dieser Lösungen übt fast genau dieselbe Wirkung aus wie die Erwärmung der Lösung $2{,}5 \cdot 10^{-4}$. Da aber die Absorption des erregenden Lichtes bei den Konzentrationen 10^{-5} und $5 \cdot 10^{-6}$ nicht vollkommen war und, wie unten gezeigt wird, die Absorptionskoeffizienten mit der Temperaturerhöhung etwas kleiner werden, so können wir die Resultate dieser Versuche nicht als definitive betrachten.



Wir sehen, daß die Erwärmung auch die Lage des Absorptionsspektrums nach langen Wellen verschiebt, doch ist diese Verschiebung etwas kleiner als die Verschiebung der Emissionsspektren. Das Maximum der Absorptionskurve erniedrigt sich etwas bei Erhöhung der Temperatur.

Tabelle 5.
Die Absorptionsspektren des Natriumsalzes von Fluorescein[1]) bei 17 und 78° C.

t^0	$\lambda = 438,3$	448,5	459,5	472	486	494	501,5	511	520 mμ	
17°	1,26	1,34	2,00	2,72	4,65	5,43	4,32	1,96	—	$\times 10^5$
78	1,23	1,17	1,74	2,54	3,88	4,93	4,82	3,18	1,30	

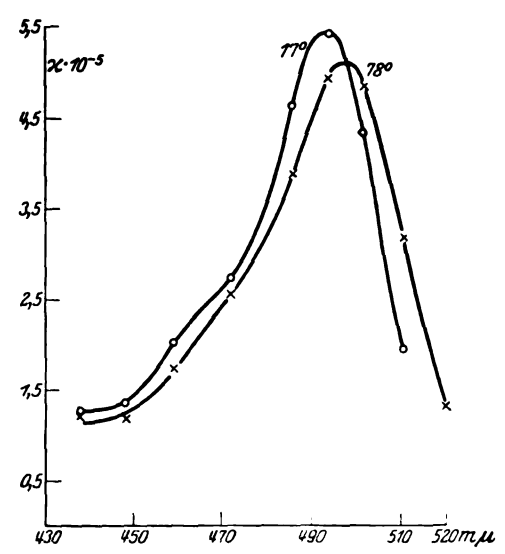


Fig. 9. Die Absorptionsspektren des Natriumsalzes von Fluorescein bei 17 und 78° C.

§ 6. Schlußfolgerungen. Aus den oben beschriebenen Versuchen ersieht man, daß die Erscheinung der Fluoreszenzauslöschung einen sehr komplizierten Charakter hat. Wenn man sie im ganzen betrachten will, muß man berücksichtigen, daß auch bei den kleinsten Konzentrationen die Fluoreszenzausbeute meistenteils ein nicht allzu großer Bruchteil ist und niemals gleich 1 wird. Deswegen ist es klar, daß auch in diesem Konzentrationsbereich einige Prozesse stattfinden, welche die absorbierte

[1]) Die Absorptionskoeffizienten sind nach der Formel § 4 berechnet. Als Konzentration wurde die Konzentration (10^{-5}) des Fluoresceins genommen. Das Fluorescein wurde in $H_2O + 2,5 \cdot 10^{-3}$ NaOH gelöst.

Energie nicht in Fluoreszenz, sondern in andere Energieformen umwandeln. Auch diese Prozesse können wir als Fluoreszenzauslöschung betrachten. Die Konzentrationsvergrößerung ruft eine weitere Abnahme der Fluoreszenzausbeute hervor. Die auslöschenden Prozesse haben bei kleinen und großen Konzentrationen wahrscheinlich eine verschiedene Natur, doch scheint es uns, daß diese Prozesse in manchen Fällen nicht leicht zu trennen sind. Sehr oft können wir auch das Vorhandensein untergeordneter Faktoren feststellen, die den Verlauf der Erscheinung sehr verwickeln.

Wenn wir den Auslöschungsprozeß etwas näher betrachten, so sollen wir erstens die Rolle des Lösungsmittels beachten. Sehr oft ist die Auflösung unbedingt notwendig für die Erzeugung der Fluoreszenz. Es können drei Arten von Wirkungen des Lösungsmittels vermutet werden. 1. Die Moleküle des Lösungsmittels können notwendige Teile des fluoreszierenden Mechanismus bilden. Diese Rolle des Lösungsmittels halten wir bei den Farbstofflösungen für wenig wahrscheinlich. 2. Die Moleküle des Lösungsmittels üben eine Wirkung auf die Fluoreszenzfähigkeit der Farbstoffmoleküle aus. Diese Wirkung hat meistenteils einen auslöschenden Charakter, wie es bei der Stokesschen Verschiebung sowie auch in den niedrigen Werten der Fluoreszenzausbeute bei kleinen Konzentrationen zum Ausdruck kommt. 3. Das Lösungsmittel trennt die einen Farbstoffmoleküle von den anderen und bewahrt sie vor der auslöschenden Wechselwirkung. Da die Moleküle des Lösungsmittels immer in großem Überschuß vorhanden sind, so können wir die unmittelbar auslöschende Wirkung des Lösungsmittels als konstant ansehen und vermuten, daß die Auslöschung bei großen Konzentrationen durch die Verminderung der Schutzwirkung des Lösungsmittels verursacht ist. Oben wurde gezeigt, warum wir nicht mit der Wechselwirkung der Farbstoffmoleküle während der Zusammenstöße oder mit dem zufälligen Vorhandensein eines Farbstoffmoleküls in der Wirkungssphäre der anderen uns begnügen können. Auch die einfache elektrolytische Deutung kann die Erscheinung nicht erklären. Deswegen sind wir gezwungen, für die Erklärung der Auslöschung eine Art von Polymerisation der Farbstoffmoleküle zuzulassen.

Anders ist es mit der Frage, warum die benachbarten Farbstoffmoleküle einander auslöschen und wie dieser Prozeß verläuft. Auch hier sind verschiedene Möglichkeiten vorhanden. Es kann bei der Polymerisation der fluoreszenzgebende Mechanismus ganz vernichtet werden. Das bedeutet eine starke Änderung der Farbstoffmoleküle und kommt wahrscheinlich nur sehr selten vor. Weiter können die polymerisierten Mole-

küle ihre Fluoreszenzfähigkeit behalten, aber der fluoreszenzgebende Mechanismus wird mehr oder weniger zerstört und ergibt ein verdorbenes Spektrum, vielleicht auch mit einer verkleinerten Fluoreszenzausbeute. Dies Licht mischt sich mit dem Lichte der getrennten Moleküle. Solchen Fall haben wir bei den Rhodulinlösungen und auch beim Fluorescein im Zucker. Die Polymerisation kann aber ohne starke Änderungen der Farbstoffmoleküle zur Auslöschung führen, wenn irgendwie der Übergang der absorbierten Energie in andere Energieformen erleichtert wird, so daß, ehe der Emissionsakt hervortritt, die Energie des erregten Moleküls verausgabt wird. Wir meinen, daß die wässerigen Fluoresceinlösungen uns eben diesen Fall darstellen.

Die Entwicklung einer quantitativen Theorie der Fluoreszenzauslöschung verlangt noch mehrere weitere optische und physikochemische Versuche. Ein Teil von ihnen, nämlich die ausführlichen Untersuchungen des Temperatureinflusses auf die Fluoreszenzausbeute bei verschiedenen Konzentrationen sowie auf die gegenseitige Lage der Absorptions- und Emissionsspektren, wird vom Verfasser in einer anderen Arbeit veröffentlicht werden.

Die vorliegende Arbeit wurde im Moskauer Institut für Physik und Biophysik ausgeführt. Dem Direktor des Instituts, Herrn Professor Dr. P. P. Lasareff, spreche ich für die liebenswürdige Bereitstellung aller nötigen Mittel meinen besten Dank aus. Herrn Prof. S. J. Wawilow danke ich für das Interesse an meinen Untersuchungen.

Moskau, Institut für Physik und Biophysik.



Energiemessungen an Röntgenstrahlen [1]).

Von **Walther Rump** in Erlangen.

Mit 10 Abbildungen. (Eingegangen am 12. April 1927.)

1. Es wird ein Kalorimeter zur Messung der Wärmewirkung der Röntgenstrahlen beschrieben, dessen Auffangekörper nach dem umgekehrten Prinzip des schwarzen Hohlraumstrahlers gestaltet ist und das die Gesamtenergie der einfallenden Röntgenstrahlung samt der Rückstrahlung in absoluten Einheiten zu messen gestattet. — 2. Es wird mit Hilfe des Kalorimeters die Abhängigkeit der Röntgenstrahlenenergie von der Spannung an der Röhre im Bereich vom 43 bis 150 kV gemessen, und es scheint sich zu bestätigen, daß die Gesamtenergie mit dem Quadrat der Spannung ansteigt. — 3. Es wird die Gesamtenergie der Röntgenstrahlung mit der ebenfalls auf kalorimetrischem Wege gemessenen Kathodenstrahlenergie einer Röntgenröhre verglichen und der Nutzeffekt der Röntgenstrahlenerzeugung bestimmt. Der Nutzeffekt wird von 43 bis 150 kV zu 0,5 bis 1,6 %, also beträchtlich höher gefunden, als er bisher angenommen wurde. — 4. Es wird aus kalorimetrischen Energiemessungen und Ionisationsmessungen die Energiemenge bestimmt, die notwendig ist, um mit Röntgenstrahlen verschiedener Qualität in Luft ein Ionenpaar zu erzeugen, und gefunden, daß diese bei einer stark gefilterten harten Röntgenstrahlung 40 Volt/Ionenpaar beträgt. Sie ist wahrscheinlich von 28 bis 107 kV mittlerer Elektronengeschwindigkeit bzw. bei einer mittleren Wellenlänge der Röntgenstrahlen von 0,43 bis 0,12 Å.-E. konstant.

1. Historischer Überblick.

Seit der Entdeckung der Röntgenstrahlen ist die Messung ihrer Energie das Ziel zahlreicher Arbeiten gewesen.

Bereits im Jahre 1897 erschien eine solche von Dorn [2]), der ein Differential-Luftthermometer benutzte. Weiter maßen Schöps [3]), Rutherford und McClung [4]), Leininger [5]), Wien [6]), Angerer und Carter [7]) mit dem Bolometer, Wien außerdem auch mit der Thermosäule. Bumstead [8]) und Adams [9]) benutzten das Radiometer. Whiddington [10]), Eve und Day [11]), Beatty [12]), Rutherford, Barnes

1) Erlanger Habilitationsschrift.
2) Ann. d. Phys. **63**, 160, 1897.
3) Diss. Halle 1899.
4) Proc. Roy. Soc. **67**, 245, 1900.
5) Phys. ZS. **2**, 691, 1901.
6) Ann. d. Phys. **18**, 991, 1905.
7) Ebenda **21**, 87 u. 955, 1906.
8) Phil. Mag. **11**, 292, 1906.
9) Proc. Amer. Acad. **42**, 671, 1907.
10) Proc. Roy. Soc. **85**, 323, 1911.
11) Phil. Mag. **23**, 683, 1912.
12) Proc. Roy. Soc. **89**, 314, 1913.

und Richardson[1]) und Rutherford und Barnes[2]) berechneten die Energie aus der Luftionisation. Hoepner[3]) benutzte wieder die Thermosäule, Weeks[4]) das Bolometer. Moffat[5]), Rutherford und McClung[6]) und Biquard[7]) suchten die Energie mit Hilfe von Fluoreszenzschirmen zu bestimmen.

Aus neuerer Zeit stammen die Messungen von Boos[8]) mittels Bolometer, von Grebe und Kriegesmann[9]), von Grebe[10]), von Kriegesmann[11]) und von Kircher und Schmitz[12]) mittels Luftthermometer und Bolometer. Bouwers[13]) und Berthold und Glocker[14]) benutzten die photographische Platte, Aurén[15]) und Kulenkampff[16]) wieder die Thermosäule.

Wie man aus dieser Zusammenstellung sieht, sind wohl alle Wirkungen, die zur relativen Messung der Röntgenstrahlenmenge benutzt werden, zur Energiemessung herangezogen worden, soweit sie nur irgend dazu geeignet sind. Trotz der großen Fülle von Arbeiten ist aber die Frage noch nicht endgültig gelöst; in der vorliegenden Abhandlung wird versucht, einen Beitrag zur Lösung zu liefern.

2. Kritische Betrachtung der bisher angewandten Methoden.

Wenn man die bisherigen Veröffentlichungen einer kritischen Sichtung unterzieht, so müssen zunächst alle weiter zurückliegenden Arbeiten ausscheiden, weil die damals zur Verfügung stehenden physikalischen und technischen Hilfsmittel zu genauen Messungen nicht ausreichten. Auch waren die bei der Absorption der Röntgenstrahlen entstehenden Sekundärstrahlungen noch nicht so genau untersucht, daß es möglich gewesen wäre, die Strahlenwirkung in jeder Hinsicht zu überschauen.

[1]) Phil. Mag. (6) **30**, 339, 1915.
[2]) Ebenda (6) **30**, 361, 1915.
[3]) Ann. d. Phys. **46**, 577, 1915.
[4]) Phys. Rev. (2) **10**, 564, 1917.
[5]) Phys. med. Soc. Erlangen **30**, 70, 1898.
[6]) Phys. ZS. **2**, 53, 1900.
[7]) C. R. **168**, 851, 1919.
[8]) ZS. f. Phys. **10**, 1, 1922.
[9]) Ebenda **28**, 91, 1924.
[10]) Ebenda **25**, 599, 1924.
[11]) Ebenda **32**, 542, 1925.
[12]) Ebenda **36**, 484, 1926.
[13]) Diss. Utrecht 1924.
[14]) ZS. f. Phys. **31**, 259, 1925.
[15]) Acta Rad. **6**, 105, 1926.
[16]) Ann. d. Phys. **79**, 97, 1926.

Ferner kommen alle diejenigen Arbeiten nicht in Betracht, die auf einer Strahlenwirkung beruhen, deren Verhältnis zur Energie der erregenden Strahlung nicht genügend bekannt ist. Es sind das die Messungen, die auf der Beobachtung der Radiometerwirkung, der Fluoreszenzhelligkeit, der Schwärzung der photographischen Emulsion und der Ionisation von Gasen beruhen.

Es bleiben dann nur noch die Wärmemessungen, die allerdings bei der Mehrzahl der Abhandlungen benutzt wurden. Es sind hierzu bisher Bolometer, Thermosäule und Luftthermometer verwendet worden.

Als Bolometer werden flache, über einen Rahmen gewickelte Drahtspulen verwendet. Sie bieten den Vorteil, daß sie eine große Fläche bilden und infolgedessen einen großen Teil der Gesamtenergie auffangen. Es liegt in der Art der Anordnung, daß die Absorption keine vollkommen gleichmäßige über die ganze Oberfläche sein kann, auch bringen die metallischen Zuführungen leicht einen Wärmeaustausch mit der Umgebung hervor.

Bei den Thermosäulen ist die Auffangefläche naturgemäß kleiner. Es müssen zahlreiche Elemente hintereinander geschaltet werden, um eine genügende Empfindlichkeit zu bekommen. Die Absorption ist auf der Oberfläche ungleichmäßig verteilt, weil die zu den einzelnen Elementen gehörigen kleinen Flächenstücke voneinander isoliert sein müssen. Auch hier können durch die Zuleitungsdrähte Störungen verursacht werden.

Ein Luftthermometer (vgl. Dorn, l. c.) ist neuerdings wieder von Grebe und seinen Mitarbeitern benutzt worden. Diese Meßmethode bietet den Vorteil, daß der Auffangekörper beliebig gestaltet werden könnte und daß genügende Wärmeisolation leicht hergestellt werden kann. Ein Nachteil liegt, wie mir eigene Versuche zeigten, darin, daß wegen der großen Kompressibilität der Luft die geringe Reibung des Flüssigkeitstropfens, der das Luftvolumen abschließt und als Index dient, sich störend bemerkbar macht und die Empfindlichkeit stark herabsetzt.

Bei allen bisher angestellten Wärmemessungen an Röntgenstrahlen sind die Absorptionskörper flächenförmig und aus Metall. Wenn der beobachtete Effekt durch Temperaturerhöhung bedingt ist, ist die Empfindlichkeit der Methode davon abhängig, daß die Temperaturerhöhung möglichst groß wird. Man muß also als Absorptionskörper solche verwenden, die, abgesehen von geringer spezifischer Wärme, geringe Masse besitzen. Wenn man die Auffangefläche groß wählt, damit sie viel Strahlung aufnimmt, muß also die Dicke gering sein. Die

Folge ist, daß nur langwellige Strahlung vollständig absorbiert wird, während kurzwellige teilweise hindurchgeht. Die durchgehende Strahlung wird gewöhnlich nach einer Ionisationsmethode bestimmt; dies schließt aber eine Unsicherheit ein, weil eine inhomogene Strahlung durch die Absorption in bezug auf das Wellenlängengemisch geändert wird, und weil die Wellenlängenabhängigkeit des Ionisationsvorgangs zunächst unbekannt ist. Unter Umständen können auch Fehler durch selektive Absorption entstehen.

Andererseits verliert ein solcher flächenförmiger Absorptionskörper einen Teil der aufgenommenen Energie durch Strahlung, die ihn nach rückwärts, entgegen der Richtung der zu messenden Strahlung, wieder verläßt. Diese Sekundärstrahlung setzt sich aus Fluoreszenzstrahlung, Streustrahlung und Elektronenstrahlung zusammen und ist von der Natur des absorbierenden Körpers und von der Härte der Primärstrahlung abhängig.

Diese Fehler werden um so größer, je kürzer die Wellenlänge der Primärstrahlung ist; man ist deshalb bei diesen Methoden auf die langwelligen Strahlungen beschränkt, ohne sagen zu können, wie groß der Fehler durch Rückstrahlungsverluste ist.

3. Ziel der Untersuchung.

Eine physikalisch einwandfreie Energiemessung ist nur dann gegeben, wenn die Gesamtstrahlung vollständig absorbiert und in Wärme umgewandelt wird und eine Umsetzung in chemische Energie ausgeschlossen ist.

Eine Lösung dieser Aufgabe würde nicht nur theoretisches Interesse haben, sondern auch für die Dosismessung bei der therapeutischen Anwendung der Röntgenstrahlen von großem Wert sein. Wegen ihrer Empfindlichkeit und bequemen Anwendungsmöglichkeit werden in der Dosimetrie vor allem die auf Luftionisation beruhenden Methoden benutzt, doch ergeben sich große Schwierigkeiten beim Vergleich der Intensitäten von Röntgenstrahlen verschiedener Wellenlänge, ähnlich wie beim Vergleich der Lichtintensität bei verschiedenen Farben. Insbesondere wird sich die Frage nach der biologischen Wirksamkeit von Strahlen verschiedener Wellenlänge erst dann einwandfrei klären lassen, wenn es gelingt, die Abhängigkeit der Ionisation der Luft von der Energie der ionisierenden Strahlung festzustellen. Vor allen Dingen wäre hierdurch eine gesicherte Grundlage geschaffen, auf der ein weiterer Aufbau erfolgen könnte.

Im folgenden soll gezeigt werden, auf welche Weise es gelingt, die Energie der Röntgenstrahlen zu messen und dabei die Gesamtstrahlung zu erfassen.

4. Prinzip der Methode.

Die starke Durchdringungsfähigkeit harter Röntgenstrahlen erfordert, daß der Strahlenempfänger aus einem stark absorbierenden Material von genügender Dicke besteht. Damit auch die Rückstrahlung nicht entweichen kann, benutzt man in bekannter Weise einen Empfänger „nach dem umgekehrten Prinzip des strahlenden schwarzen Hohlkörpers". Man kommt so zu einem becherförmigen starkwandigen Gefäß, dessen Tiefe so groß gewählt wird, daß die aus der Einstrahlungsöffnung nach rückwärts wieder entweichende Sekundärstrahlung nur einen zu vernachlässigenden Bruchteil der Gesamtstrahlung ausmacht.

Wenn man in ein solches Gefäß durch die Öffnung Röntgenstrahlen einfallen läßt, wird wegen der großen Masse die Temperaturerhöhung nur sehr klein sein und bei den meisten Beobachtungsmethoden unterhalb der Meßgrenze bleiben. Es ist deshalb notwendig, einen solchen durch die Erwärmung hervorgebrachten Effekt zu wählen, der von der Masse bzw. vom Volumen unabhängig und der zugeführten Wärmemenge proportional ist. Ein solcher Effekt ist die Ausdehnung durch die Wärme.

Es ist leicht einzusehen, daß die Ausdehnung zweier Körper von gleichem Material für gleiche zugeführte Wärmemengen die gleiche ist, auch wenn das Volumen bei beiden Körpern verschieden ist. Es sei V das Volumen, β der kubische Ausdehnungskoeffizient, t die Temperaturerhöhung, dann ist die Volumenzunahme

$$\Delta V = V . \beta . t. \tag{1}$$

Es seien ferner c die spezifische Wärme und s die Dichte, dann erwärmt nach der Definition der spezifischen Wärme 1 Kalorie 1 g oder $1/s$ ccm um $1/c^0$ und V ccm um $1/V . s . c^0$. Die Temperaturerhöhung bei der Zuführung von 1 Kalorie beträgt also

$$t = 1/V . s . c. \tag{2}$$

Dies in (1) eingesetzt, ergibt die Volumenänderung bei Zuführung von 1 Kalorie

$$\Delta V = \beta/s . c. \tag{3}$$

In (3) kommt das Volumen V nicht mehr vor, d. h. die Volumenzunahme einer Substanz ist für gleiche zugeführte Wärmemengen gleich, unabhängig von ihrem Volumen. Die Volumenzunahme ist also unmittelbar ein Maß für die zugeführte Wärmemenge.

Die Volumenausdehnung ist bei einer Flüssigkeit in besonders einfacher Weise meßbar, indem man nach Art des Dilatometers die Verschiebung des Flüssigkeitsfadens in einer an den Behälter angesetzten Kapillare beobachtet. Bei festen Körpern wendet man zweckmäßig ebenfalls eine Flüssigkeit als Ausdehnungssubstanz an, indem man den Körper zwecks schneller Wärmeübertragung in zerkleinerter Form in eine Flüssigkeit mit großem Ausdehnungskoeffizienten bringt. Als Material für das einschließende Gefäß kommt vor allem Glas in Betracht.

Das so entstehende Kalorimeter ähnelt dem Quecksilberkalorimeter von Favre und Silbermann oder dem Eiskalorimeter von Bunsen. Letzteres würde sich für den vorliegenden Zweck ebenfalls herrichten lassen, doch kann man mit ihm keine so große Empfindlichkeit erzielen, wie mit einem Apparat nach obigen Angaben.

Um die in Frage kommenden, sehr geringen Wärmemengen sicher messen zu können, ist es notwendig, daß für vorzüglichen Wärmeschutz und gleichbleibende äußere Temperatur gesorgt wird. Wenn dies der Fall ist, sind die Messungen sehr viel sicherer, die Korrekturen wegen Wärmeaustausch mit der Umgebung sehr viel einfacher als bei gewöhnlichen kalorimetrischen Messungen, weil durch die Röntgenstrahlen die Wärme in der Kalorimetersubstanz selbst erzeugt wird. Sobald die Röntgenstrahlen einfallen, beginnt die Verschiebung des Fadens in der Kapillare, sie ist während der Bestrahlung vollständig gleichmäßig und hört unmittelbar mit der Abblendung der Strahlen auf. Bei der notwendigen hohen Empfindlichkeit ist allerdings ein geringer Eigengang des Fadens nicht zu vermeiden.

5. Beschreibung des Kalorimeters.

Nach mannigfachen Vorversuchen wurde folgende Form als die zweckmäßigste gewählt.

Das eigentliche Auffangegefäß für die Röntgenstrahlen besteht (Fig. 1) aus einem zylindrischen, doppelwandigen Glasbecher A von etwa 5 cm lichter Weite und 12 cm Tiefe. Die doppelte Wandung, die zur Aufnahme der absorbierenden Substanz und der Ausdehnungsflüssigkeit bestimmt ist, hat ringsum eine Dicke von etwa 1 cm, am Boden, wo die direkten Röntgenstrahlen auffallen, eine solche von etwa 2,7 cm. Nach unten geht der Hohlraum in eine starke Kapillare K über, die, wie die Figur zeigt, um das Gefäß herum nach oben geführt ist und dann in die Meßkapillare übergeht. Das Gefäß A ist zwecks Wärmeschutz von einem rings geschlossenen Glasmantel V umgeben, dessen Innenwand ebenso wie

die Außenwand von A versilbert ist. Bei L kann ein strahlendurchlässiges Fenster, z. B. aus Lindemannglas, angebracht sein. V ist auf Hochvakuum ausgepumpt[1]).

Zum weiteren Wärmeschutz ist das Kalorimeter in ein großes Thermosgefäß T gesetzt, das sich in einem großen gläsernen Wasserbehälter W von etwa 35 Liter Fassungsvermögen befindet. Letzteres Gefäß dient als Thermostat. Ein Toluolthermometer, bestehend aus einem mehrere Meter langen, dünnwandigen Glasrohr von 1 cm Weite, das in zahlreichen Windungen vom Boden bis zum Wasserspiegel geführt

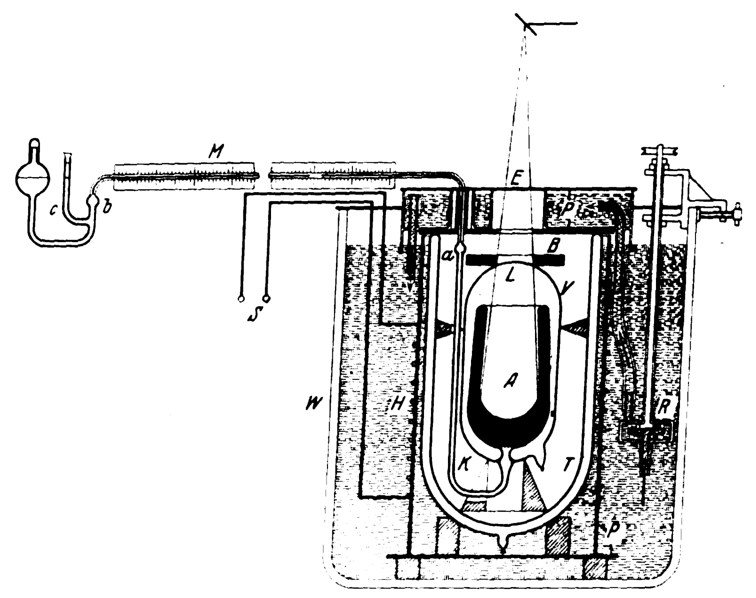


Fig. 1. Kalorimeter für Röntgenstrahlen.

ist, steuert den Strom einer Akkumulatorenbatterie, die bei S angeschlossen ist und mit Hilfe der Drahtspirale H das Wasser erwärmt. Damit auch von oben her die Temperatur im Innern nicht beeinflußt werden kann, ist T mit einem wassergefüllten Deckel versehen, der Öffnungen für den Durchtritt der Röntgenstrahlen und der Kapillare besitzt. Eine Zirkulationspumpe R dient als Rührer und pumpt ständig Wasser aus dem großen Gefäß durch den Deckel. Das Wassergefäß W ist außen mit einem Stanniolmantel versehen. P sind Bleideckel und Bleimantel

[1]) Die Anfertigung mehrerer dieser Kalorimeter verdanke ich dem Entgegenkommen von Herrn Direktor Dr. Wölfel von den Phönix-Röntgenröhrenfabriken A.-G., Rudolstadt, und der Kunstfertigkeit des Herrn Glasbläsermeisters Dürr.

gegen direkte Strahlung und gegen Streustrahlung. Die Hauptblende *B*, die das Strahlenbündel, das zur Messung gelangt, ausblendet, liegt unmittelbar auf dem Kalorimeter. Die Einfallsöffnung *E* ist durch mehrere dünne Aluminiumfolien geschlossen.

Auf diese Weise gelingt es leicht, die Temperatur im Innern auf etwa $^1/_{400}{}^0$ konstant zu halten, selbst wenn die Wassertemperatur bis 5^0 über der Außentemperatur liegt. Der Temperaturausgleich zwischen Kalorimeter und Wasser erfordert aber etwa 100 Stunden. Das Ganze ist leicht fahrbar auf einem Holzgestell montiert.

Die Meßkapillaren wurden vorher kalibriert und hatten etwa 0,01 cm lichte Weite und 60 cm Meßbereich. Wie es bei einem so empfindlichen Apparat nicht anders zu erwarten ist (1 mm entspricht etwa $^1/_{10000}{}^0$), ist es nicht möglich, einen konstanten Nullpunkt zu bekommen, der Flüssigkeitsfaden zeigt vielmehr eine dauernde langsame Wanderung. Es ist deshalb notwendig, eine Einrichtung zu treffen, die den Meniskus einzustellen gestattet. Anfangs wurde ein Hahn benutzt, durch den die aufsteigende Kapillare bei *K* mit einem Kugeltrichter verbunden werden konnte. Durch Ändern der Flüssigkeitshöhe im Trichter ließ sich der Meniskus in der Meßkapillare bequem einstellen.

Eine solche Vorrichtung ist für Quecksilber brauchbar, nicht aber für Flüssigkeiten, wie Äther u. dgl. Es wurde deshalb die in Fig. 1 dargestellte Anordnung gewählt. Die Meßkapillare *M* ist an ihrem Ende nach unten und dann wieder aufwärts gebogen und endet in einem kleinen Kugeltrichter. Bei *a* und *b* sind kleine Erweiterungen; bei *c* ist ein Röhrchen, das gewöhnlich geschlossen ist, seitlich angesetzt. Kalorimeter und Kapillaren sind bis zum Kugeltrichter vollständig mit der Flüssigkeit gefüllt. Als Index dient ein kleines Luftbläschen, das durch *c* leicht eingeführt werden kann. Da die Flüssigkeit in *a* und *b* an dem Luftbläschen vorbeistreichen kann, ohne es mitzunehmen, muß dieses sich stets entweder in *a* oder in *b* oder in der Kapillare *M* befinden. Wenn es in *a* ist, kann es leicht durch geringe Kompression an eine geeignete Stelle der Meßkapillare gebracht werden, ebenso durch Ansaugen, wenn es sich in *b* befindet. Die Elastizität des Gefäßes ist genügend groß, um auf diese Weise eine kleine Menge Flüssigkeit an dem Luftbläschen vorbeiführen zu können.

6. Wahl der Kalorimeterfüllung.

Für die Wahl der absorbierenden Substanz ist die Gleichung (3) $\Delta V = \beta / s \, . \, c$ maßgebend. Da es sich nur um sehr geringe Temperatur-

änderungen handelt, können die Koeffizienten als temperaturunabhängig angenommen werden. (3) gilt zunächst nur für eine einheitliche Substanz. Im Falle der Verwendung einer Flüssigkeit als Absorbens ist das Glasgefäß zu berücksichtigen. Bei Verwendung einer festen absorbierenden Substanz in einer Ausdehnungsflüssigkeit kommen drei Komponenten in Betracht: Glas, fester Körper und Flüssigkeit. Ausdehnung und Wärmeaufnahme verteilen sich unter diesen nach Maßgabe ihrer Volumenverhältnisse, wie leicht abzuleiten ist, und zwar für die Wärmeverteilung aus den bekannten Regeln für kalorimetrische Messungen nach der Mischungsmethode. Man erhält:

$$\Delta V = \frac{\Sigma(V.\beta)}{\Sigma(V.s.c)} \text{ für 1 Kalorie.} \tag{4}$$

Hierin ist der Ausdehnungskoeffizient für das Glas mit negativem Vorzeichen einzusetzen, weil durch die Ausdehnung des Gefäßes die Volumenänderung vermindert wird.

In der Wahl der Volumenverhältnisse ist man nicht vollständig frei. Günstig wäre sehr geringes Glasvolumen, doch kann aus Gründen der Festigkeit eine gewisse Dicke des Glases nicht unterschritten werden. Bei Verwendung einer festen absorbierenden Substanz ist möglichst innige Mischung mit der Flüssigkeit zur Erzielung eines guten Wärmeaustausches erforderlich. Wenn man die Form kleiner Kügelchen wählt, ist das Volumenverhältnis der festen zur flüssigen Substanz etwa 3 : 2.

Bei der Wahl der Substanzen muß vor allem berücksichtigt werden, daß keine chemische Umsetzung stattfinden kann. Es kommen also als einheitliches Füllmaterial besonders Hg oder Br, als feste Substanzen Metalle in chemisch indifferenten Flüssigkeiten in Betracht. In letzterem Falle ist der Zähler in (4) in erster Linie von dem Ausdehnungskoeffizienten der Flüssigkeit abhängig, der also möglichst groß sein muß, dagegen muß das Produkt $s.c$ sowohl für feste wie für flüssige Substanz möglichst klein sein. Ferner muß die absorbierende Substanz möglichst hohes Absorptionsvermögen für Röntgenstrahlen haben, weil bei allzu großem Volumen die Störungen durch äußere Temperaturschwankungen unnötig starken Einfluß bekommen. Auch auf die Viskosität und Kompressibilität der Flüssigkeit ist Rücksicht zu nehmen.

Nach diesen Gesichtspunkten haben sich folgende Substanzen als brauchbar erwiesen, für die in Tabelle 1 die in Frage kommenden Koeffizienten und die Volumenveränderung V in ccm/cal ohne Berücksichtigung des Einflusses des Glases angegeben sind:

Tabelle 1.

Substanzen	β der Flüssigkeit	$s \cdot c$		ΔV
		feste Substanz	flüssige Substanz	ccm/cal
Hg	0,000 181	—	0,45	0,000 4
Br	0,001 12	—	0,34	0,003 26
$Pb + (C_2H_5)_2O$	0,001 63	0,35	0,40	0,001 91
$Pb + C_5H_{12}$	0,001 60	0,35	0,33	0,002 03
$Bi + (C_2H_5)_2O$	0,001 63	0,28	0,40	0,002 04
$Bi + C_5H_{12}$	0,001 60	0,28	0,33	0,002 21

Von diesen Substanzen wurden Hg und Br für sich allein und Pb zusammen mit $(C_2H_5)_2O$ verwendet, $Bi + C_5H_{12}$ ist für weitere Versuche in Aussicht genommen.

7. Empfindlichkeit und Meßsicherheit.

Bei der ersten Ausführung nach Art der oben beschriebenen wurde Quecksilber als Füllmaterial verwendet, in Verbindung mit Toluol für die Kapillare, weil bei Benutzung von Hg die Reibungserscheinungen in der Kapillare Störungen hervorriefen. Im ganzen erwies sich der Apparat als brauchbar, aber zu wenig empfindlich. Brom wäre an sich sehr geeignet, doch wird das Kalorimeter zu umfangreich, weil eine Br-Schicht von mindestens 7 cm Dicke notwendig wäre, um harte Röntgenstrahlen praktisch vollständig zu absorbieren [1]).

Die folgenden Versuche sind mit einem Kalorimeter mit (Blei + Äther)-Füllung angestellt. Das Blei wurde in Gestalt von Kügelchen mit $1^1/_2$ bis 2 mm Durchmesser verwendet. Die Schichtdicke am Boden des Auffangegefäßes betrug etwa 2,7 cm, so daß sich etwa 20 Lagen von Bleikügelchen bildeten. Eine Lagerung der Kügelchen so, daß sich Kanäle bilden könnten, durch die Röntgenstrahlen durchtreten würden, ist bei der großen Zahl der Lagen ausgeschlossen. Bei einem Volumenverhältnis des Metalls zur Flüssigkeit von 3 : 2 ist die wirkliche Schichtdicke etwa 1,6 cm. Rechnerisch ergibt sich, daß von der härtesten verwendeten Strahlung nur etwa der 10^{19}-te Teil durchdringen kann. Eher wäre es möglich, daß durch Reflexion am Metall von Kügelchen zu

[1]) Wenn kein Wert auf vollkommene Absorption gelegt wird, also z. B. zur Herstellung eines Röntgendosismessers oder zur Demonstration der Wärmewirkung der Röntgenstrahlen, läßt sich Brom bei folgender Form des Apparates mit Vorteil verwenden: Ein Thermometer mit großem Gefäß und enger Kapillare ist mit Brom gefüllt und mitsamt der Skale von einem Hochvakuummantel umgeben. Auch hier muß eine Vorrichtung vorgesehen werden, die es ermöglicht, den Index an eine passende Stelle der Skale zu bringen.

Kügelchen Strahlung hindurchgehen könnte, doch würde bei den zahlreichen notwendigen Reflexionen die Intensität nur äußerst gering sein können. In der Tat ergab ein Versuch, durchtretende Strahlung photographisch nachzuweisen, ein negatives Resultat. Auch ein Verlust an Sekundärstrahlung durch die Seitenwände hindurch ist nicht zu befürchten; dagegen geht naturgemäß ein kleiner Teil durch die Eintrittsöffnung hindurch verloren. Dieser Verlust berechnet sich auf etwa $^1/_{70}$ der Rückstrahlung, und wenn man diese sehr hoch mit 30% der primären Strahlung annimmt, würde auf diese Weise etwa 0,5% der Energie verloren gehen.

Während eines Versuchs hat das Kalorimeter natürlich nicht in allen Teilen die gleiche Temperatur, weil die Röntgenstrahlung in den ersten Schichten, die sie durchdringt, am meisten Energie abgibt und der Wärmeausgleich nur allmählich eintritt. Wenn trotzdem die Volumenvergrößerung für gleiche aufgenommene Wärmemengen stets die gleiche sein soll, müssen die in (4) enthaltenen Faktoren von der Temperatur unabhängig sein. Dies kann bei den geringen Temperaturunterschieden, die hier in Frage kommen, mit hinreichender Annäherung angenommen werden. Zweckmäßig wäre wegen der besseren Wärmeleitfähigkeit die Verwendung von Metall als Material für das Auffangegefäß, doch macht nicht nur das Evakuieren in diesem Falle Schwierigkeiten, sondern es können auch durch die Berührung mit dem Füllmaterial chemische Umsetzungen begünstigt werden.

Die Volumenverhältnisse bei dem hier benutzten Kalorimeter waren: 100 ccm Pb (= 1130 g), 67 ccm Äther und 65 ccm Glas. Die Rechnung ergibt nach (4) für 1 cal eine Verschiebung des Index um 168 mm. Die wirksame Öffnung (4 cm Durchmesser der Blende B) betrug 12,6 cm². Der gleichmäßige Gang des Kalorimeters und die Konstanz der Strahlung gestatteten es, die Messungen über einen längeren Zeitraum (meist 10 Minuten) auszudehnen. Auf diese Weise konnte bis herab zu $1 \cdot 10^{-6}$ cal/sec. cm² mit Sicherheit gemessen werden. Immerhin ist die Empfindlichkeit beträchtlich geringer als bei anderen Methoden. Man muß daher entsprechend große Energiemengen anwenden.

8. Eichung des Kalorimeters.

In bezug auf die Sicherheit des Absolutwertes der Messungen können Bedenken entstehen, weil die Berechnung aus den Dimensionen des Apparates und den physikalischen Konstanten der Materialien, wie sie oben gegeben ist, manche Unsicherheiten enthält. Es wurden deshalb direkte Eichungen nach verschiedenen Methoden vorgenommen.

Zu dem Zwecke wurde nach Abschluß der eigentlichen Versuche aus der Glashülle des Kalorimeters die Einstrahlungsfläche E (Fig. 1) herausgeschliffen, so daß bekannte Wärmemengen eingeführt werden konnten. Man gibt dabei den Vorteil der guten Wärmeisolation durch das Vakuum auf, und das Kalorimeter wird sehr viel stärker von der Umgebungstemperatur abhängig, doch gelang es mit Hilfe des gut regulierenden Thermostaten, auch so brauchbare Meßreihen zu erzielen.

a) Eichung mittels Stromwärme. In die Höhlung des Kalorimeters wurde eine Heizspirale aus Konstantandraht eingebracht, deren Widerstand bekannt war. Die Stromstärke wurde mit einem Präzisionsamperemeter von Hartmann & Braun gemessen. Zur besseren Wärmeübertragung wurde eine bestimmte Menge Wasser oder Toluol eingefüllt. Der Wasserwert der Apparatur wurde mit Hilfe eines in $^1/_{100}{}^0$ geteilten Beckmannschen Thermometers gesondert bestimmt, weil die gleichzeitige Eichung wegen der ungleichen Empfindlichkeit der Fadenverschiebung im Kalorimeter und des Thermometers nicht möglich war. Bei diesen Messungen traten die Unannehmlichkeiten, die einer kalorimetrischen Messung im allgemeinen durch äußere Wärmeeinflüsse anhaften, zutage, und es waren lästige Umrechnungen notwendig, um die wahre Temperaturerhöhung aus den Meßreihen zu erhalten. Die Resultate sind in der Tabelle 2 zusammengestellt.

b) Eichung mittels Radiumstrahlen. Da in den letzten Jahren die Wärmewirkung der Ra-Strahlung eingehend untersucht worden ist, wurde auch eine Eichung auf dieser Grundlage vorgenommen. Es standen zwei Ra-Präparate zur Verfügung, die Radiumbromid, entsprechend 76,3 bzw. 29,2 mg Ra-Element, enthielten. Die Filterhüllen waren so stark, daß β-Strahlung in nennenswertem Betrage nicht entweichen konnte. Für die γ-Strahlen wurde aus dem bekannten Schwächungskoeffizienten [= 0,76 nach Ahmad und Stoner[1]] und der Dicke der Bleiwand des Kalorimeters unter Berücksichtigung der Verluste durch die Öffnung des Kalorimetergefäßes berechnet, daß 56% absorbiert wurden, wenn das Präparat am Boden des Gefäßes lag. Nach Ellis und Wooster[2]) beträgt die Wärmemenge, die von 1 g Ra in 1 Stunde erzeugt wird, 139,4 cal und verteilt sich folgendermaßen:

α-Strahlung	125,7	cal
β- „	5,06	„
γ- „	8,6	„

[1]) Vgl. Handb. d. Phys. XXIII, 426, 1926.
[2]) Ebenda XXII, 217, 1926.

Bei einem Verlust von 44% der γ-Strahlung wurden also im Kalorimeter pro Stunde und Gramm Ra 136 cal absorbiert.

Als Resultat der verschiedenen Eichungen ergab sich:

Tabelle 2.

Nr.	Methode	Anstieg mm/cal	Mittel mm/cal	Mittlerer Fehler %
1	Berechnung	168		
2	Stromwärme	171		
3	„	157		
4	Ra, kleines Präparat	173	168	± 1,2
5	„ „ „	170		
6	„ „ „	170		
7	„ großes „	166		

9. Die Röntgenstrahlenquelle.

Als Röntgenstrahlenquelle diente eine Hochleistungs-Glühkathodenröhre [1]), die für 200 kV (Kilovolt) und 20 mA (Milliampere) gebaut war, doch war es nicht möglich, die Leistungsfähigkeit mit der vorhandenen Apparatur voll auszunutzen. Die Röhre hatte eine Wolframantikathode, bestehend aus einer Wolframplatte, die in ein Kupferrohr eingelassen war; letzteres wurde durch zirkulierendes Wasser aus einer isoliert angebrachten Pumpe gekühlt. Diese Kühlung ließ nur eine Röhrenbelastung bis zu 1,5 kW zu; darüber hinaus trat stoßweises Sieden in der Antikathode auf und machte die volle Ausnutzung der Leistungsfähigkeit der Röhre unmöglich. Nach unten war diese dadurch begrenzt, daß bei niedriger Spannung und hohem Röhrenstrom Raumladungen auftraten, wie sie von Langmuir [2]) näher untersucht worden sind. Die Versuche erstreckten sich deshalb nur von 40 bis 150 kV bei einem Röhrenstrom bis 10 mA.

Der Hochspannungsstrom wurde von einem 6-kW-Transformator der Firma Koch & Sterzel-Dresden geliefert, der mit Wechselstrom von 500 Perioden gespeist wurde. Mittels des hochgespannten Stromes wurden in der bekannten Greinacherschaltung (Fig. 2) durch zwei Glühventile V_1 und V_2 zwei Kapazitäten C_1 und C_2 von je etwa 4500 cm auf entgegengesetzte Spannung geladen und durch die Röntgenröhre entladen. Man bekommt auf diese Weise einen nur wenig fluktuierenden kontinuierlichen Strom von beinahe der doppelten Transformatorspannung.

[1]) Die Röhre wurde in anerkennenswerter Weise von der Phönix-Röntgenröhrenfabrik A.-G., Rudolstadt, für die Versuche zur Verfügung gestellt.

[2]) Phys. Rev. 2, 450, 1913.

Die Röhrenstromstärke wurde mit zwei in Serie geschalteten Drehspulmilliamperemetern gemessen. Die Spannung im Sekundärkreis wurde aus Messungen der Überschlagsweite zwischen Kugeln von 12,5 cm Durchmesser, die parallel zur Röhre geschaltet waren, entnommen bzw. aus der Grenzwellenlänge in Spektrogrammen, die mittels eines Seemannschen Spektrographen aufgenommen wurden, ermittelt.

Die Untersuchung der Stromkurve mit dem Glimmlichtoszillographen zeigte, besonders bei höherer Spannung, stärkere Fluktuationen. Dies hat zur Folge, daß die in der Röhre umgesetzte Leistung eine geringere ist, als sie sich aus Röhrenstromstärke und -spannung errechnet, weil nur das Milliamperemeter als Drehspulinstrument den für die Leistung in Betracht kommenden Mittelwert anzeigt, während die Spannungsmessung den Maximalwert ergibt. Dies wurde durch die weiteren Versuche (S. 283) bestätigt.

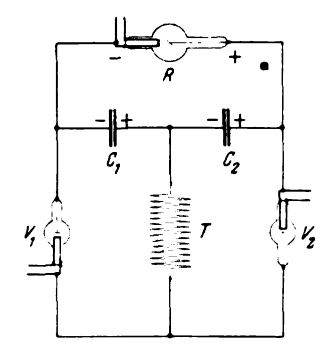


Fig. 2. Schaltungsschema des Röntgenapparates.

Bei den Beobachtungen am Glimmlichtoszillographen zeigte sich auch, daß in der Röntgenröhre auch dann ein Strom fließt, wenn die Verbindungen mit den Kondensatoren unterbrochen werden. Dies ist in der Eigentümlichkeit der Schaltung begründet, indem (wie Fig. 2 zeigt) die Röntgenröhre mit ihren beiden Polen durch die Glühventile an dem einen Pol des Transformators liegt; so kann durch die Aufladung der Elektroden der Ventile ein Strom entstehen, der durch die Röhre hindurchgeht. Dieser Kapazitätsstrom hat immerhin eine gewisse Stärke (unter bestimmten Bedingungen werden 10 kV und 2 mA gemessen) und ruft deutlich nachweisbare Röntgenstrahlung hervor. Er wird sich dem Entladungsstrom der Kondensatoren überlagern und zur Verzerrung der Stromkurve beitragen.

10. Gang einer Messung.

Während der Dauer der Versuche blieb die Temperaturregulierung am Thermostaten Tag und Nacht in Tätigkeit, die Rührvorrichtung wurde jedesmal mindestens 1 Stunde vor Beginn der Messungen in Betrieb gesetzt. Es ließ sich auf diese Weise leicht erreichen, daß der Eigengang des Kalorimeters, die ständige Wanderung des Index in der Kapillare, ganz gleichmäßig erfolgte und nur etwa 0,2 bis 0,4 mm in der Minute betrug.

Die Versuche ergaben, daß der Anstieg der Temperatur unmittelbar mit Beginn der Einwirkung der Röntgenstrahlen einsetzte und dann ganz gleichförmig blieb, bis die Strahlung abgeblendet wurde, worauf der gleichförmige Eigengang fast genau parallel dem in der Vorperiode weiterlief. Dieser Umstand gestattete es, den Versuch so einzurichten, daß im allgemeinen nur während der Vor- und Nachperiode die Wanderung des Index beobachtet wurde.

Eine Messung verlief also folgendermaßen: Die Öffnung des Kalorimeters wurde mit einer dicken Bleiblende bedeckt. Der Gang des Index in der Kapillare wurde mindestens 10 Minuten lang von Minute zu Minute abgelesen. Die Röntgenröhre wurde unter Spannung gesetzt. Dann

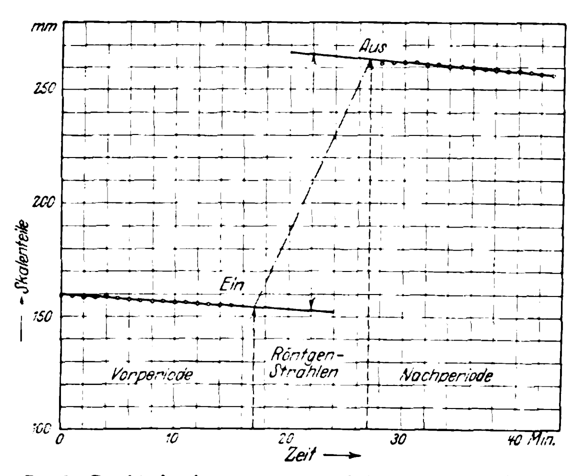


Fig. 3. Graphische Auswertung einer kalorimetrischen Messung.

wurde einige Zeit gewartet, bis die Strahlung sicher konstant war; Versuche hatten ergeben, daß das in weniger als einer Minute erreicht war. Hierauf wurde die Bleiblende entfernt und längere Zeit, meist 10 Minuten, bestrahlt. Dann wurde die Röhre ausgeschaltet und wieder während einer Nachperiode von mindestens 10 Minuten der Index beobachtet.

Die Auswertung erfolgte auf graphischem Wege und gestaltete sich sehr einfach. Die Ablesungen der Vor- und Nachperiode ergaben gerade Linien. In Fig. 3 ist ein Beispiel für eine Messung dargestellt. Auf der Abszissenachse ist die Zeit in Minuten, auf der Ordinatenachse sind die Skalenteile an der Kapillare aufgetragen. Die Pfeile deuten die Zeit des Einschaltens und Ausschaltens der Röntgenstrahlen an.

Falls die beiden Linien genau parallel verlaufen würden, wäre die Verschiebung des Index durch den an einer beliebigen Ordinate ge-

messenen Abstand der Linien voneinander gegeben. Die Parallelität ist im allgemeinen nicht vollkommen, doch sind die Abweichungen so gering, daß man dem wahren Wert sehr nahe kommt, wenn man annimmt, daß für die erste Hälfte der Bestrahlungszeit der Gang der Vorperiode, für die zweite Hälfte der Gang der Nachperiode maßgebend ist. Man erhält also den Wert der Verschiebung, indem man den Abstand der beiden Linien an der Ordinate mißt, die zu der Mitte der Bestrahlungszeit gehört. Die Auswertung von vollständig aufgenommenen Kurven nach einer der bekannten Methoden zur Korrektur von kalorimetrischen Messungen bestätigte dies.

11. Genauigkeit der Messungen.

Anfangs wurde versucht, die Konstanz der Strahlung während der Messungen dadurch zu kontrollieren, daß gleichzeitig eine Ionisationskammer in den Strahlengang gebracht wurde. Es zeigte sich aber bald, daß die Genauigkeit dieser Messung bei weitem nicht so groß war wie diejenige mit dem Kalorimeter. Man mußte sich deshalb damit begnügen, nach einem guten Hitzdrahtvoltmeter von Hartmann & Braun im Primärkreis und dem Milliamperemeter im Sekundärkreis zu regulieren.

Folgende Zusammenstellung zeigt die Messungen an einer mit 100 kV und 10 mA erzeugten Röntgenstrahlung:

Tabelle 3.

Nr.	Datum der Messung	Anstieg mm	Mittel	Mittlerer Fehler %
1	25. Juni	116		
2	8. Juli	117		
3	4. August	113		
4	5. „	109	114,9	± 1
5	5. „	116		
6	5. „	116		
7	5. „	117,5		

In dieser mittleren Abweichung vom Mittelwert sind naturgemäß nicht nur die Ungenauigkeiten in der kalorimetrischen Messung, sondern auch die Unregelmäßigkeiten im Gang von Apparatur und Röntgenröhre enthalten.

Eine gute Prüfung für die Richtigkeit von Messungen an einer Strahlung, die von einer kleinen Strahlenquelle ausgeht, wie sie von dem Fokus einer Röntgenröhre gebildet wird, ist die Prüfung des Gesetzes

von der Abnahme der Strahlenintensität mit dem umgekehrten Quadrat des Abstandes. Es ergab sich dabei folgendes:

Tabelle 4.

Nr	Abstand cm	Anstieg mm	Umgerechnet auf 25 cm Abstand	Verhältniszahlen
1	25	116	116	100
2	35	58,6	115	99,1
3	45	35,8	116	100
4	55	24,3	117,5	101,3

Bei den größeren Abständen war nur je eine Messung gemacht worden.

Auch Strahlungen bei gleichbleibender Spannung und verschiedenen Röhrenstromstärken könnten für eine derartige Prüfung benutzt werden, doch werden die Resultate dadurch beeinträchtigt, daß gerade bei den Kondensatorapparaten die Spannung von der Belastung stark beeinflußt[1]) wird. Die Möglichkeit einer dauernden Messung der Hochspannung wäre also Vorbedingung.

12. Beeinflussung des Kalorimeters durch Wärme von außen.

An sich ist es nicht ausgeschlossen, daß die Verschiebung des Kalorimeterfadens während der Röntgenbestrahlung zum Teil durch äußere Wärmestrahlung hervorgerufen wird, da nach älteren Messungen die Wärmewirkung der Röntgenstrahlen so gering ist, daß ein kalorimetrisch gemessener Effekt unwahrscheinlich erscheint. Behnken[2]) berechnet z. B. für die einfallende Energie einer harten Therapiestrahlung in 50 cm Abstand etwa $7 \cdot 10^{-9}$ cal/sec . cm², so daß ein Platinblech von 1 mm Dicke erst in etwa 3 Stunden um $^1/_{1000}{}^0$ erwärmt würde.

Bei einer Röhre mit wassergekühlter Antikathode ist die Erwärmung der Röhre nur sehr gering. Deshalb wurde, um die Einwirkung einer äußeren Wärmequelle zu prüfen, die sonst benutzte Röntgenröhre durch eine sogenannte Trockenröhre ersetzt. Bei einer solchen besteht die Antikathode aus massivem Wolfram, das bei hoher Belastung weißglühend wird und die Wärme lediglich durch Strahlung abgibt. Die Ergebnisse des Versuchs sind in Fig. 4 dargestellt.

Die Auswertung der Beobachtungen ergab unter Berücksichtigung des Eigenganges ein Ansteigen in der Kapillare um 25 Skalenteile in 10 Minuten. Dann wurde die Röntgenröhre um 180° um ihre Achse

[1]) Vgl. W. Rump, Verh. d. D. Röntg.-Ges., Fortschr. a. d. Geb. d. Röntgenstr. **15**, 229, 1924.

[2]) ZS. f. techn. Phys. **5**, 3, 1924.

gedreht, so daß die Strahlung nach der dem Kalorimeter abgewandten Seite ging. Der Anstieg betrug nunmehr 2,2 Skalenteile in 10 Minuten. Die Wärmestrahlung war in beiden Fällen nahezu die gleiche, während die Röntgenstrahlung im zweiten Falle sehr viel schwächer war, da sie nur aus der auf der Rückseite der Antikathode, dem Antikathoden-

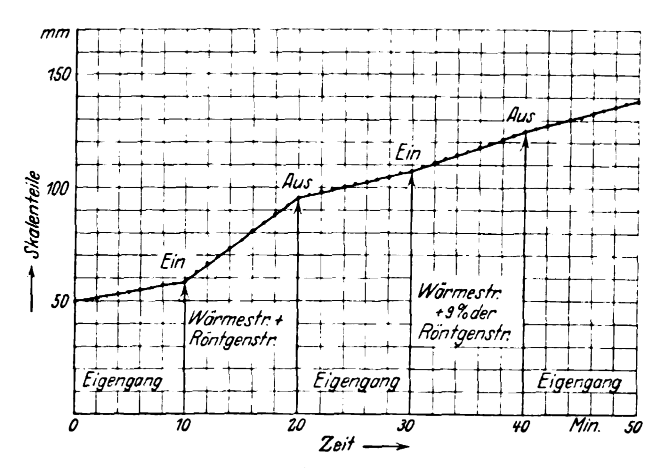


Fig. 4. Einfluß von Wärmestrahlen auf die kalorimetrische Messung.

stiel usw. entstehenden Nebenstrahlung bestand. Eine unter den gleichen Bedingungen gemachte Messung mit dem Siemens-Dosismesser ergab für die Strahlung nach rückwärts 9,3 % der normalen, während $\frac{2,2}{25} \cdot 100 = 8,8\,\%$ ist. Der Anstieg des Kalorimeters bei abgewandter Röhre erklärt sich also vollständig aus der von der Antikathode nach rückwärts gehenden Röntgenstrahlung. Da die Wärmestrahlung einer wassergekühlten Röntgenröhre gegen die einer Röhre mit glühender Antikathode sehr klein ist, kann man annehmen, daß eine Beeinflussung der Messungen mit dem Kalorimeter durch Wärmestrahlung nicht erfolgt.

13. Energiemessungen mit dem Kalorimeter.

Die Messungen, die mit dem beschriebenen Kalorimeter angestellt wurden, gelten hauptsächlich zwei Fragen: der nach der Gesamtenergie der Röntgenstrahlen, besonders in ihrem Verhältnis zur Energie der sie erzeugenden Kathodenstrahlen, dann der Frage nach der Beziehung zwischen der Strahlenenergie und ihrer ionisierenden Wirkung.

Im ersten Falle muß man die ungefilterte Gesamtstrahlung messen, im zweiten ist es vorteilhaft, mit möglichst homogenen Strahlen zu arbeiten.

Zur Herstellung der letzteren sind drei Wege möglich: Die Ausblendung eines schmalen Wellenlängenbereiches aus der an einem Kristall spektral zerlegten Röntgenstrahlung, zweitens die Aussonderung der *K*-Fluoreszenzstrahlung des Antikathodenmaterials mittels eines geeigneten selektiv absorbierenden Filters und schließlich die Homogenisierung des Strahlengemisches durch ein normal absorbierendes Filter. Die erste Methode gibt die reinsten Resultate, doch ist im allgemeinen die Energie der auf diese Weise erzielten Strahlung zu gering, um genau gemessen werden zu können; möglicherweise ließe sich aber durch Verwendung von Kollimatorblenden mit zahlreichen parallelen Schlitzen nach Soller[1]) genügende Intensität erreichen. Die zweite Methode liefert größere Intensität und genügende Homogenität, doch muß für jede Wellenlänge ein besonderes Antikathodenmaterial und ein dazu passendes Filter benutzt werden. Die dritte endlich gibt um so homogenere Strahlung, je stärker das Filter ist, natürlich auf Kosten der Intensität, doch umfaßt auch bei starker Filterung die Strahlung noch nahezu eine Oktave der Wellenlängen.

Für die vorliegenden Untersuchungen wurde der letzte Weg eingeschlagen, und zwar wurden je unter konstanten elektrischen Bedingungen in bezug auf sekundäre Spannung und Stromstärke von der ungefilterten Strahlung an, unter Zwischenschaltung von Filtern mit stufenweise zunehmender Stärke, Meßreihen aufgenommen. Man erhält auf diese Weise Kurven, aus denen man durch Extrapolation sowohl auf die vom Fokus ausgehende Gesamtstrahlung als auch auf homogene Strahlung schließen kann.

Als Filtermaterial wurde Kupfer gewählt. Der Röhrenstrom betrug konstant 10 mA, der Abstand des Fokus von der Blende des Kalorimeters 25 cm.

14. Ergebnis der Versuche.

Für jede Spannung und jede Filterdicke wurde, wie oben (S. 268) näher angegeben, die Wanderung des Index in der Kapillare des Kalorimeters in einer Vorperiode und einer Nachperiode von Minute zu Minute beobachtet. Die dazwischen liegende Bestrahlungszeit betrug 10 Minuten. Aus der graphischen Darstellung der einzelnen Beobachtungsreihen wurde dann der auf Strahlungsverluste korrigierte Anstieg des Flüssigkeitsfadens entnommen.

[1]) Phys. Rev. **24**, 158, 1924.

Die Ergebnisse sind in der folgenden Tabelle 5 zusammengestellt. Außer dem Anstieg in der Kapillare sind Spannung und Filterung angegeben. Die Numerierung ist in allen folgenden Tabellen beibehalten, so daß der gleichen Nummer stets dieselbe Strahlenqualität entspricht.

Tabelle 5.

Messungen mit dem Kalorimeter bei 25 cm Abstand.

1	2	3	4
Nr.	Spannung kV	Filter mm Cu	Kalorimeteranstieg mm
1	43	0	8,25
2	43	0,1	2,1
3	67	0	29,7
4	75	0	40,6
5	75	0,1	22,1
6	100	0	115,0
7	100	0,1	82,7
8	100	0,5	37,5
9	100	1,0	20,7
10	100	1,5	11,0
11	100	2,0	7,9
12	120	0,1	149,5
13	120	1,0	51,7
14	125	0	220,4
15	140	0,1	213,4
16	140	1,0	80,2
17	150	0	314,0
18	150	0,1	253,0
19	150	0,5	153,0
20	150	1,0	104,0
21	150	1,5	73,0
22	150	2,0	51,8

Die angegebenen Kalorimeterwerte sind noch nicht die endgültigen, da zahlreiche Korrekturen anzubringen sind, und zwar wegen der Schwächung: 1. in der durchstrahlten Luft; 2. in den Al-Folien, die zum Schutz gegen Wärmestrahlung und Luftströmungen am Kalorimeter angebracht sind; 3. in der Glaswand des Kalorimeters; 4. in der Glaswand der Röntgenröhre; 5. in der Antikathode.

Die Schwächung der Röntgenstrahlen vollzieht sich bekanntlich nach der Gleichung

$$I = I_0 \cdot e^{-\mu d}, \tag{5}$$

worin I_0 die auffallende, I die durchgelassene Intensität, μ den Schwächungskoeffizienten für die schwächende Substanz und d ihre Schichtdicke bedeuten. Hierin ist μ zunächst unbekannt, man kann es aber berechnen oder aus Tabellen entnehmen, wenn die Wellenlänge der Strahlung be-

kannt ist. Es gilt also zunächst, die Wellenlänge der verschiedenen Strahlungen zu bestimmen.

Im vorliegenden Falle handelt es sich um Röntgenstrahlengemische, und man kann nur von einer mittleren oder effektiven Wellenlänge λ_{eff} sprechen. Diese wird gefunden, indem man mit einer geeigneten Ionisationskammer den Ionisationsstrom mißt, der von der betreffenden Strahlung hervorgebracht wird, wenn sie einmal direkt und dann durch ein Filter wirkt. Es werden so I_0 und I der Gleichung (5) ermittelt, und man erhält

$$\mu = \frac{2{,}3}{d} \cdot \log (I_0/I). \tag{6}$$

μ ist in hohem Maße von der Wellenlänge λ der Strahlung abhängig und ändert sich etwa mit deren dritter Potenz. In ähnlicher Weise ist μ von der Ordnungszahl N und dem Atomgewicht A der schwächenden Substanz abhängig. Nach Allen[1]) gilt die empirische Formel

$$\mu/\varrho = 1{,}32 \,.\, 10^{-2} \,.\, \lambda^{2,92}\, N^4/A + \sigma/\varrho. \tag{7}$$

Tabelle 6. Messungen mit der Ionisationskammer bei 105 cm Abstand.

1	2	3	4	5	6
Nr.	Spannung kV	Filter mm Cu	Ablaufszeit Sekunden	R / sec	λ_{eff} Å.-E.
1	43	0	43,1	0,0753	0,72
2	43	0,1	398	0,0082	0,56
4	75	0	19,7	0,165	0,64
5	75	0,1	93,6	0,035	0,41
—	75	0,5	627	0,0052	0,27
6	100	0	14,1	0,23	0,58
7	100	0,1	48,3	0,067	0,38
8	100	0,5	188	0,017	0,23
9	100	1,0	392	0,0083	0,19
10	100	1,5	622	0,0052	0,165
11	100	2,0	963	0,0034	0,154
—	120	0	11,0	0,295	0,58
12	120	0,1	32,3	0,101	0,35
—	120	0,5	96	0,034	0,21
13	120	1,0	148	0,022	0,168
—	120	1,5	238	0,014	0,145
—	120	2,0	349	0,0093	0,133
17	150	0	9,1	0,358	0,45
18	150	0,1	21,4	0,152	0,32
19	150	0,5	50,9	0,064	0,184
20	150	1,0	75,4	0,043	0,154
21	150	1,5	109	0,030	0,124
22	150	2,0	146	0,022	0,115

Die Numerierung entspricht derjenigen in Tabelle 5.

[1]) Phys. Rev. (2) 27, 266, 1926.

ρ bedeutet die Dichte, σ den Streukoeffizienten der Substanz. Zweckmäßig wird die zu dem experimentell gefundenen μ gehörende Wellenlänge aus einer Tabelle entnommen. Bei der vorliegenden Arbeit wurde diejenige von Allen (a. a. O.) benutzt, die mit Hilfe von Ionisationsmessungen an monochromatischem, durch spektrale Zerlegung gewonnenem Röntgenlicht aufgestellt ist. λ_{eff} ist also eine mittlere Wellenlänge, die so beschaffen ist, daß die dadurch gekennzeichnete komplexe Strahlung

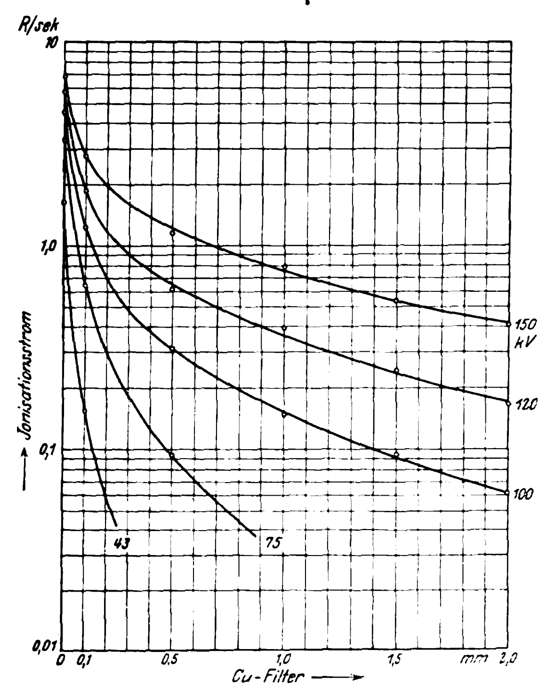


Fig. 5. Ionisationsstromstärke in Abhängigkeit von der Filterdicke.

in bezug auf ihre Ionisationswirkung dieselbe Schwächung erleidet, wie eine homogene Strahlung der gleichen Wellenlänge. Über den Grad der Homogenität der Strahlung gibt λ_{eff} keine Auskunft. Man bekommt aber einen Anhalt dafür aus dem Quotienten λ_{eff}/λ_0, für den sich hier bei stark gefilterter Strahlung der Wert 1,4 ergab.

Da die komplexe Strahlung durch das zur Bestimmung von I zwischengeschaltete Filter eine Änderung ihrer Zusammensetzung erleidet, können für μ je nach der verwendeten Filterdicke verschiedene Werte gefunden werden. Es wurde deshalb im vorliegenden Falle folgender Weg eingeschlagen: Ebenso wie früher mit dem Kalorimeter, wurden für die

verschiedenen Spannungen Meßreihen mit einer Ionisationskammer bei wachsenden Filterdicken aufgenommen, deren Werte in der vohergehenden Tabelle 6 angegeben sind.

In Tabelle 6 sind in der vierten Spalte die Ablaufszeiten des Elektrometerfadens, in der fünften die daraus berechneten Ionisationsstromstärken in R/sec (vgl. S. 288) angegeben. Letztere Werte sind in Fig. 5 in Abhängigkeit von der Filterdicke dargestellt. Um den Steilabfall der Kurven

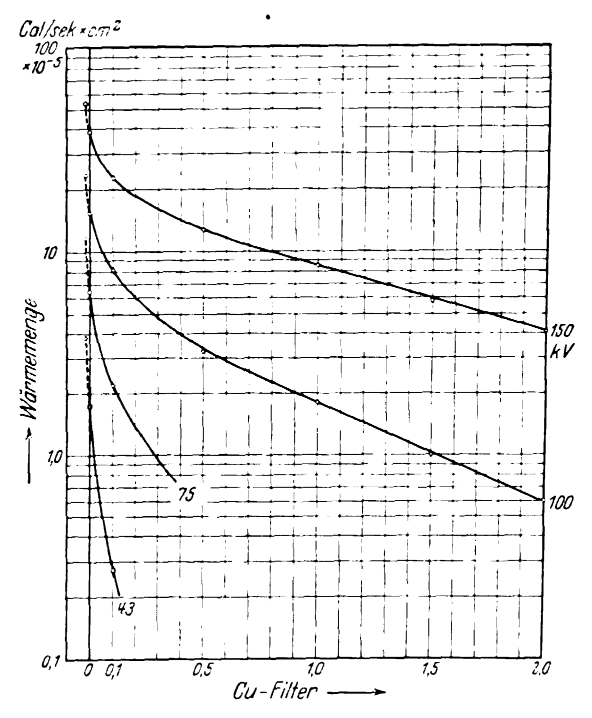


Fig. 6. Wärmemenge in Abhängigkeit von der Filterdicke.

zu mildern, ist in üblicher Weise ein halblogarithmischer Raster benutzt. Durch Anlegen von Tangenten an die Kurven kann man für jede Strahlenqualität den Quotienten I_0/I entnehmen und damit nach (6) das zugehörige μ berechnen. Aus der Tabelle von Allen (s. S. 274) erhält man dann die entsprechenden Werte für λ_{eff}. Diese sind in der sechsten Spalte der Tabelle 6 angegeben.

Zur Ausführung-der Korrekturen an den kalorimetrischen Meßergebnissen mußten zunächst die Dicken der Zwischenschichten bestimmt werden.

Die Luftstrecke zwischen Röhrenwand und Glaswand des Kalorimeters betrug 15 cm. Die Al-Folien hatten zusammen die Dicke 0,006 cm.

Tabelle 7. Messungen mit dem Kalorimeter bei 25 cm Abstand. Korrekturen wegen der Strahlenschwächung in der Luft, im Al und in der Glaswand des Kalorimeters.

1	2	3	4	5	6	7	8
Nr.	kV	Cu mm	Kalorimeteranstieg mm				Energie cal/sec . cm²
			unkorrigiert	korrigiert wegen Luft	Al	Glas	
1	43	0	8,25	8,6	9,3	21,8	1,73 . 10^{-5}
2	43	0,1	2,1	2,13	2,22	3,46	0,27
3	67	0	29,7	30,6	32,6	63,2	4,97
4	75	0	40,6	41,7	44,2	81,3	6,4
5	75	0,1	22,1	22,3	22,7	28,1	2,21
6	100	0	115	116,5	121,7	188	14,8
7	100	0,1	82,7	83,5	84,8	102	8,03
8	100	0,5	37,5	37,7	37,9	40,2	3,17
9	100	1,0	20,7	20,8	20,9	21,7	1,71
10	100	1,5	12,0	12,1	12,14	12,5	0,99
11	100	2,0	7,9	7,94	7,97	8,1	0,64
12	120	0,1	149,5	150,5	152,5	177	14,0
13	120	1,0	51,7	52,0	52,3	53,8	4,24
14	125	0	220	223	231	333	26,3
15	140	0,1	213	215	218	249	19,6
16	140	1,0	80,2	80,6	81	82,6	6,5
17	150	0	314	317	329	484	38,1
18	150	0,1	253	254	258	290	22,9
19	150	0,5	153	154	155	160	12,6
20	150	1,0	104	104,5	105	107	8,43
21	150	1,5	73	73,4	73,5	74,7	5,87
22	150	2,0	51,8	52	52,2	52,7	4,15

Die Stärke der Glaswandung der Röntgenröhre wurde mikroskopisch gemessen und zu 0,052 cm gefunden. Da das Schwächungsvermögen des Glases mit seiner Zusammensetzung wechselt, mußte es besonders bestimmt werden. Unter Benutzung einer anderen Röntgenröhre wurde die zu den Versuchen verwendete Röhre quer durch beide Wandungen mit verschiedenen Strahlenqualitäten durchstrahlt und die äquivalente Dicke von Kupfer für gleiche Schwächung bestimmt. Es fand sich für den ganzen in Frage kommenden Bereich Äquivalenz mit 0,0018 cm Cu für eine Röhrenwand. Bei dem Kalorimeter wurde das Schwächungsvermögen seiner Glaswand nach dem für die Eichung vorgenommenen Ausschleifen der Eintrittsstelle der Strahlen direkt gemessen.

Zunächst seien die Korrekturen nur für die drei ersten Faktoren, also für die außerhalb der Röhrenwand durchstrahlten Schichten vorgenommen. Sie sind relativ sicher ausführbar, weil die einzelnen Schichten unmittelbar zugängig waren.

Die Tabelle 7 gibt eine Zusammenstellung dieser Korrekturen.





Ein Vergleich von Spalte 4 und 7 zeigt, wie groß die Beträge der gesamten Korrekturen sind. Sie belaufen sich für die weichste Strahlung auf etwa 150 % und sinken bis auf 2 % bei der härtesten. Entsprechend ist natürlich die Meßgenauigkeit zu bewerten. In Spalte 8 ist die außerhalb der Glaswand der Röntgenröhre gemessene Energie in cal/sec . cm² bei 25 cm Fokusabstand angegeben.

In Fig. 6 ist die Abnahme der Energie mit zunehmender Filterstärke bei verschiedenen Spannungen dargestellt, und zwar wie bei Fig. 5

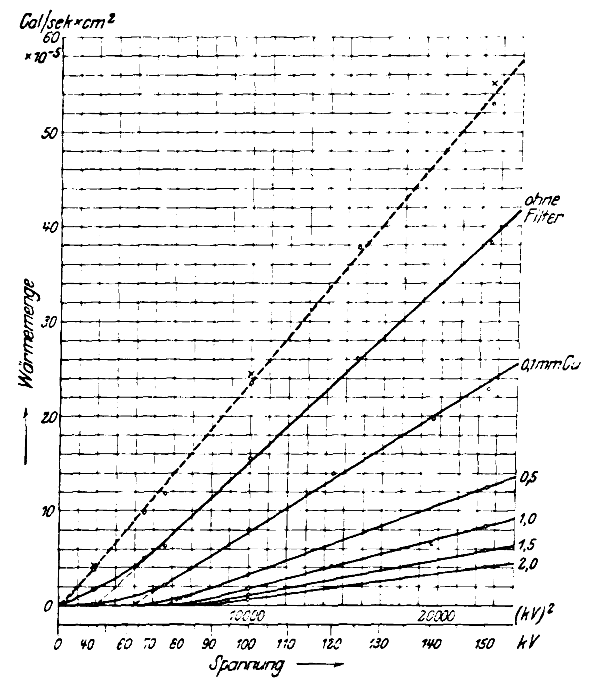


Fig. 7. Wärmemenge in Abhängigkeit von der Spannung.

auf halblogarithmischem Raster. Es ergibt sich ein ähnlicher Verlauf wie für den Ionisationsstrom in Abhängigkeit von der Filterdicke.

Fig. 7 zeigt die gleichen Meßwerte, doch ist hier die Energie in Abhängigkeit von der Spannung für verschiedene Filterdicken dargestellt, und zwar sind auf dem Abszissenmaßstab die Quadrate der Spannungen aufgetragen. Die Meßpunkte liegen dann mit hinreichender Genauigkeit auf geraden Linien [1]), die bei niederen Intensitäten sich allmählich zum

[1]) Die Abweichungen sind wohl hauptsächlich durch Fehler in der Spannungsmessung verursacht. Der Mangel eines zuverlässigen Hochspannungsvoltmeters ist bei derartigen Messungen sehr störend.

Koordinatenanfang hinkrümmen. Die verlängerten Geraden schneiden die Abszissenachse in Punkten, die um so weiter vom Koordinatenanfang entfernt liegen, je höher die Filterung ist. Dies bestätigt das früher [1]) bereits aus Ionisationsmessungen abgeleitete Gesetz, daß die Intensität der Röntgenstrahlen vom Quadrat der Spannung abhängig ist.

In diesen Kurven tritt die Wirkung der Fluoreszenzstrahlung der Antikathodensubstanz, die bei etwa 70 kV einsetzt, nicht zutage. Dies liegt daran, daß die Zahl der Meßpunkte zu gering ist; auch wird der Effekt dadurch verschleiert, daß mit dem Einsetzen der Fluoreszenzstrahlung die Absorption in der Antikathode plötzlich auf den sechsfachen Wert steigt. Der Intensitätszuwachs kann deshalb erst allmählich hervortreten.

15. Bestimmung der Gesamtenergie der Röntgenstrahlen.

Um die Gesamtenergie der Strahlung zu bestimmen, sind noch Korrekturen für die Schwächung in der Glaswand der Röntgenröhre und in der Antikathode vorzunehmen. Die erstere erfolgte entsprechend der experimentell festgestellten Cu-Äquivalenz des Glases (vgl. S. 277) und der gemessenen mittleren Wellenlänge der Strahlung nach (5).

Die Schwächung in der Antikathode rührt daher, daß die Elektronen je nach ihrer Geschwindigkeit verschieden tief in die Antikathode eindringen, bevor sie zur Abbremsung gelangen. Die entstehenden Röntgenstrahlen müssen daher vor ihrem Austritt aus der Antikathode eine gewisse Metalldicke durchdringen, die bei der unter 45^0 geneigten Stellung des Antikathodenspiegels gleich der Eindringungstiefe ist (eigentlich müßte auch die Rauhigkeit der Antikathodenoberfläche in Betracht gezogen werden). Für die Ermittlung der Eindringungstiefe wurden die Messungen von Schonland [2]) zugrunde gelegt und von Gold massenproportional auf Wolfram umgerechnet. Für die Elektronengeschwindigkeit wurde je die Geschwindigkeit eingesetzt, wie sie sich aus der mittleren Wellenlänge der Röntgenstrahlungen nach der Einsteinschen Beziehung $e \cdot V = h \cdot \nu$ ergibt. Mit Hilfe der Schwächungskoeffizienten aus der Tabelle von Allen (siehe oben) wurde dann die Schwächung berechnet. Es zeigte sich, daß für die hier in Frage kommenden Spannungen der Einfluß nahe konstant war, weil die geringere Schwächung der härteren Strahlen durch die größere Eindringungstiefe

[1]) H. Wintz und W. Rump, Fortschr. a. d. Geb. d. Röntgenstr. **29**, 671, 1922.
[2]) Vgl. Handb. d. Phys. XXIV, 32, 1926.



größtenteils kompensiert wird. Die Schwächung betrug etwa 5 % der Intensität. Die Ergebnisse sind in Tabelle 8 zusammengestellt.

Tabelle 8. Messungen mit dem Kalorimeter (ohne Filter). Korrekturen wegen der Strahlenschwächung in der Glaswand der Röhre und in der Antikathode.

1	2	3	4	5
Nr.	kV	Energie in cal/sec.cm²		
		gemäß Tabelle 7	korrigiert wegen der Glaswand	korrigiert wegen der Antikathode
1	43	$1{,}73 \cdot 10^{-5}$	$3{,}89 \cdot 10^{-5}$	$4{,}1 \cdot 10^{-5}$
3	67	4,97	9,7	—
4	75	6,4	11,7	—
6	100	14,8	23,4	24.5
14	125	26,3	37,3	—
17	150	38,1	53,0	55,6

Auch hier sind die Korrekturen wegen der Schwächung im Glase ganz beträchtlich und betragen bis etwa 100 %, wie ein Vergleich von Spalte 3 und 4 zeigt. Während aber die früheren Korrekturen verhältnismäßig sicher waren, insofern als sie auf direkten Messungen beruhten, können die hier erhaltenen Zahlen nur als untere Grenzwerte gelten, denn die mittleren Wellenlängen und die mittleren Kathodenstrahlengeschwindigkeiten mußten für die Korrekturen so eingesetzt werden, wie sie außerhalb der Röhre festgestellt werden können, weil die Gesamtstrahlung, sowie sie in der Antikathode entsteht, der Messung nicht zugänglich ist. Es ist aber sicher, daß innerhalb der Röhre ein großer Prozentsatz an weicher Strahlung entsteht, der die Glaswand nicht zu durchdringen vermag.

In Fig. 7 sind die Werte aus Tabelle 8, Spalte 4 und 5 eingetragen, und die ersteren durch eine gestrichelte Gerade miteinander verbunden, während die letzteren durch Kreuze markiert sind. Die Verbindungslinie läuft nicht genau zum Nullpunkt, sondern sie schneidet die Abszissenachse. Das bedeutet, daß noch eine Filterwirkung vorhanden ist, bzw. daß die vorgenommenen Korrekturen zu gering waren. Es scheint sich also das zumeist als richtig angesehene Gesetz zu bestätigen, daß die Gesamtenergie der Röntgenstrahlen dem Quadrat der Spannung proportional ist[1]). Es besteht aber die Möglichkeit, daß bei weiteren Korrekturen die gerade Verbindungslinie in eine nach oben konvexe Kurve übergeht. Das würde

[1]) Weniger häufig findet man die Ansicht, daß die Energie der dritten Potenz der Spannung proportional sei, so bei Weeks (Phys. Rev. (2) **10**, 564, 1917) und bei Biquard (C. R. **168**, 851, 1919).

bedeuten, daß die Energie mit einer niedrigeren als der zweiten Potenz der Spannung ansteigt; es wäre sogar nicht ausgeschlossen, daß sie sich als proportional der Spannung erweist. Die Rechnung zeigt, daß man bereits mit durchaus möglichen Annahmen für die mittlere Wellenlänge bzw. den Schwächungskoeffizienten der Gesamtstrahlung ein solches Resultat erreichen kann.

Die Lösung dieser Frage wäre sicher von großem Interesse. Mit Hilfe der hier beschriebenen Kalorimeteranordnung würde sie technisch nicht unmöglich sein. Man müßte zu dem Zwecke die Vakuumhülle des Kalorimeters unmittelbar mit der Röntgenröhre verbinden, am besten unter Zwischenschaltung eines Rohres, das zugleich eine Blende enthalten könnte. Allerdings würde auch die Wärmestrahlung der Antikathode ungehindert in das Kalorimeter einfallen, doch ließe sich dieser Einfluß wohl eliminieren. Die Absorption in der Antikathode könnte man nach der von Kulenkampff[1]) angegebenen Methode bestimmen, nach welcher der Weg, den die Röntgenstrahlen im Antikathodenmetall zurücklegen, durch Drehen der Antikathode geändert wird.

16. Nutzeffekt der Röntgenstrahlenerzeugung.

Aus den Werten der letzten Spalte von Tabelle 8 läßt sich der Nutzeffekt bei der Umsetzung von Kathodenstrahlenenergie in Röntgenlichtenergie bestimmen. Die Energie der Kathodenstrahlen kann man aus der im Sekundärkreis aufgewendeten elektrischen Leistung berechnen, doch muß berücksichtigt werden, daß nicht alle Kathodenstrahlen im Brennpunkt der Antikathode absorbiert werden, vielmehr verlassen sie diese zum Teil wieder, indem sie nach rückwärts herausdiffundieren. Da die Glaswand bei gasfreien Röhren negative Ladung annimmt, sind die zurückdiffundierten Elektronen gezwungen, in einer gekrümmten Bahn wieder zur Antikathode zu laufen. Sie treffen dann wieder auf den Spiegel oder auf rückwärtige Teile der Antikathode auf und geben hier Veranlassung zur Entstehung von Nebenstrahlungen. In das Kalorimeter gelangen aber in der Hauptsache nur die vom Antikathodenspiegel ausgehenden Strahlen, während die übrigen für die Messung verloren gehen.

Zur Bestimmung dieser Verluste benutzt man zweckmäßig ein Rohr mit massiver W-Antikathode, weil bei einer Röhre mit Kupferrohr und W-Platte, wie sie zu den Versuchen angewendet wurde, die Neben-

[1]) Ann. d. Phys. **69**, 548, 1922.



strahlung geringer ist, da die Röntgenstrahlenenergie proportional der Ordnungszahl des Antikathodenmaterials zunimmt. Die von der Rückseite der Antikathode ausgehende Röntgenstrahlung beträgt etwa 9% der Hauptstrahlung (vgl. S. 271), während die Strahlung, die vom Antikathodenstiel ringsum nach allen Seiten geht, mit etwa 15% veranschlagt werden kann. Ledoux-Lebard und Dauvillier[1]) nehmen für die gesamte der Messung verlorengehende Röntgenstrahlung 20% an. Dieser Wert wird ungefähr das Richtige treffen und ist auch hier der Korrektur zugrunde gelegt.

Oben (S. 267) wurde bereits erwähnt, daß der zum Betrieb der Röntgenröhre benutzte Strom kein vollkommener Gleichstrom war. Wegen der Pulsation ist es aber nicht einwandfrei, wenn man die Kathodenstrahlenenergie direkt aus Strom- und Spannungsmessungen berechnet. Es wurde deshalb eine kalorimetrische Methode angewandt[2]).

An Stelle der Zirkulationskühlung wurde Siedekühlung der Antikathode benutzt, indem eine große wassergefüllte Glaskugel, die gegen Wärmeverluste möglichst gut geschützt war, auf das Kupferrohr der Antikathode aufgeschraubt wurde. Der beim Sieden entstehende Dampf wurde in einem Kühler kondensiert, und aus der verdampften Wassermenge wurde unter Berücksichtigung der Strahlungsverluste die in der Antikathode in Wärme umgesetzte Energie berechnet. Abgesehen von dem durch das Entweichen der Röntgenstrahlen entstehenden Verlust wird auf diese Weise die gesamte zugeführte Energie gemessen.

Die Versuche ergaben für alle hier in Betracht kommenden Spannungen einen Unterschied von 6 bis 8% gegenüber der aus den elektrischen Größen berechneten Energie. Diese Differenz ist durch die Pulsation der nicht vollkommenen Gleichspannung und durch die Aussendung der Röntgenstrahlen bedingt. Letzterer Verlust ist allerdings sehr gering, zumal mehr als die Hälfte der entstehenden Röntgenstrahlen in der Antikathode absorbiert wird.

---

[1]) Physique des Rayons X, S. 45. Paris 1921.

[2]) Kulenkampff (Handb. d. Phys. XXIII, 446, 1926) ist der Ansicht, daß die galvanometrische Messung wegen der zurückdiffundierten Elektronen falsche Resultate gibt und daß aus diesem Grunde nur die kalorimetrische Messung für die Bestimmung der Kathodenstrahlenenergie brauchbar ist. Diese Meinung besteht wohl nicht zu Recht, denn sowohl der Röhrenstrom, wie die Erwärmung der Antikathode sind in gleicher Weise von der Zahl der in der Zeiteinheit auf die Antikathode auftreffenden Elektronen abhängig; ein Abirren von Elektronen, die nicht wieder zur Antikathode zurückkehren, müßte sich durch Fluoreszieren des Glases bemerkbar machen.

Die gemessene Energie ist nach den obigen Darlegungen noch um 20 % zu kürzen, um den auf den Antikathodenspiegel entfallenden Anteil zu bekommen. Die Resultate sind in Tabelle 9 vereinigt.

Tabelle 9. Messungen mit dem Kalorimeter. Nutzeffekt der Röntgenstrahlenerzeugung.

1	2	3	4	5	6
Nr.	kV	Röntgenstrahlen: Energie in 25 cm Abstand cal/sec . cm²	Röntgenstrahlen: Gesamtenergie über die ganze Kugel cal/sec	Kathodenstrahlenenergie abzüglich 20 % cal/sec	Nutzeffekt %
1	43	$4{,}1 \cdot 10^{-5}$	0,32	70	0,46
6	100	24.5	1,93	174	1,11
17	150	55,6	4,4	268	1,64

Aus den Werten von Tabelle 8, Spalte 5, die für 1 cm² bestrahlter Fläche und 25 cm Fokusabstand gelten, sind die Werte der Gesamtenergie für verschiedene Spannungen unter der Annahme berechnet, daß die Strahlungsenergie sich gleichmäßig nach allen Seiten verteilt. Es ergeben sich die Zahlen in Spalte 4 der Tabelle 9. Spalte 5 enthält die Ergebnisse der kalorimetrischen Messung der Kathodenstrahlenenergie nach Abzug von 20 % derselben, und Spalte 6 den Nutzeffekt in Prozenten der Kathodenstrahlenenergie. Da die Röntgenstrahlenenergie dem Quadrat der Spannung, die Kathodenstrahlenenergie direkt der Spannung proportional sind, muß der Nutzeffekt ebenfalls proportional der Spannung sein. Die gefundenen Werte entsprechen dem mit guter Annäherung. Für eine mit 200 kV erzeugte Strahlung ergibt sich danach ein Nutzeffekt von etwa 2,2 %. Es sei aber nochmals darauf hingewiesen, daß dies nur ein Mindestwert sein kann, während der wahre Nutzeffekt der Gesamtstrahlung innerhalb der Röhre wahrscheinlich viel größer ist.

Bei der therapeutischen Anwendung der Röntgenstrahlen kann allerdings hiervon nur ein geringer Bruchteil ausgenutzt werden, da in dem Filter ein Teil der nutzbaren Energie verloren geht und von der gesamten, nach allen Seiten gehenden Strahlung nur ein beschränkter Ausschnitt benutzt wird.

Wenn man die hier gefundenen Zahlen mit denen früherer Arbeiten vergleicht, findet man einen erheblichen Unterschied, und zwar beträchtlich niedrigere Werte.

Kulenkampff[1]) findet nach Anbringung recht starker Korrekturen aus den besten bisherigen Arbeiten, in denen Bolometer oder Thermosäule benutzt wurden, als angenäherten Mittelwert des Nutzeffekts $(8 \pm 2) . 10^{-8} . N . V$ %, worin N die Ordnungszahl des Antikathodenmaterials bedeutet. Für 200 kV ergibt sich hieraus ein Nutzeffekt von 0,9 bis 1,5 %. Der Unterschied gegen den obigen Wert ist beträchtlich; ein Teil davon ist dem Verlust durch die Rückstrahlung zuzuschreiben, die bei früheren Versuchen nicht mitgemessen wurde.

17. Energie und ionisierende Wirkung.

A. Gegenwärtiger Stand des Problems. Die Ionisation der Luft ist ein äußerst empfindliches und verhältnismäßig bequem anwendbares Mittel, Messungen an Röntgenstrahlen auszuführen. Diese Methode ist daher vielfach (vgl. S. 255) dazu benutzt worden, die Energie der Röntgenstrahlen zu ermitteln. Aus dem gemessenen Ionisationsstrom ergibt sich die Zahl der durch die Bestrahlung in der Luftkammer hervorgerufenen Ionen und aus dieser durch Multiplikation mit der Energiemenge ε, die zur Erzeugung eines Ionenpaares notwendig ist, die in der Ionisationskammer absorbierte Energie. Mit Hilfe des Absorptionskoeffizienten für Luft läßt sich so die Energie der Röntgenstrahlen bestimmen. Voraussetzung ist zunächst die Kenntnis von ε; dieses wurde aus Messungen an α- oder β-Strahlen entnommen und auf die Röntgenstrahlenmessung übertragen. Die Werte, die für ε angesetzt wurden, schwanken zwischen 9 und 105 Volt[2]), die gefundenen Zahlen waren entsprechend sehr wechselnd. ε wurde zunächst als unabhängig von der Wellenlänge angesehen.

Zur Klärung des Mechanismus bei der Ionisation von Gasen durch Röntgenstrahlen sind zahlreiche Untersuchungen angestellt worden, deren Hauptergebnis ist, daß die Ionisation zum weitaus überwiegenden Teil von den durch die Röntgenstrahlen aus den Luftmolekülen ausgelösten Sekundärelektronen hervorgerufen wird. Einen sichtbaren Beweis dafür geben die direkten photographischen Aufnahmen von Elektronenbahnen in der Wilsonschen Nebelkammer. Danach erscheint es berechtigt, die Versuchsergebnisse, die durch Ionisation durch Kathodenstrahlen gewonnen sind, unmittelbar auf die Röntgenstrahlen zu übertragen. Auf

[1]) Handb. d. Phys. XXIII, 446, 1926.

[2]) Die Energie des beschleunigten Elektrons ist gleich dem Produkt aus der Elementarstrahlung e und der beschleunigenden Spannung V. Da e eine Konstante ist, pflegt man die Energie des Elektrons einfach durch die Voltzahl auszudrücken.

diesem Gebiet sind von Lenard (Quantitatives über Kathodenstrahlen, Heidelberg 1918) und seinen Schülern zahlreiche Untersuchungen angestellt worden. Unter Zugrundelegung der hierbei gewonnenen Resultate folgerte Holthusen[1]), daß ε mit zunehmender Geschwindigkeit der Kathodenstrahlen bzw. mit abnehmender Wellenlänge der Röntgenstrahlen abnehmen müßte.

Später haben Grebe und seine Mitarbeiter die Frage experimentell in Angriff genommen. Von Kriegesmann[2]) wurde gefunden, daß harte Strahlen für gleiche Ionisation mehr Energie brauchen als weiche, also ein den Holthusenschen Anschauungen gerade entgegengesetztes Resultat, während Kircher und Schmitz[3]) das Ergebnis neuerdings dahin berichtigt haben, daß der Verbrauch an Energie pro Ionenpaar im langwelligen Teil des Spektrums von etwa 0,5 bis 1,5 Å.-E. konstant und etwa gleich 21 Volt[4]) ist, im kurzwelligen Gebiet aber anzusteigen scheint[5]).

Berthold und Glocker[6]) haben dagegen auf Grund von Energiemessungen von Bouwers[7]) festgestellt, daß ε von 0,15 bis 0,7 Å.-E. nahezu unabhängig von der Wellenlänge ist. Endlich hat in neuester Zeit Kulenkampff[8]) Vergleichsmessungen zwischen Energie und Luftionisation angestellt, die für das Gebiet von 0,56 bis 2,0 Å.-E. konstantes ε ergaben, und zwar den Wert (35 ± 5) Volt pro Ionenpaar. In neuester Zeit hat Kossel, wie aus einer Arbeit von Harms[9]) zu entnehmen ist, ε aus den von Lenard mitgeteilten Werten neu berechnet und findet einen ähnlichen Gang wie Holthusen, aber andere absolute Werte.

Kulenkampff[10]) hat versucht, die große Differenz zwischen seinem Befund und den Lenardschen Zahlen durch die verschiedene Auffassung

---

[1]) Fortschr. a. d. Geb. d. Röntgenstr. **26**, 211, 1919/20.

[2]) ZS. f. Phys. **32**, 542, 1925.

[3]) Ebenda **36**, 484, 1926.

[4]) In der Arbeit von Kircher und Schmitz findet sich ein Irrtum, indem der Absorptionskoeffizient für Luft um eine Zehnerpotenz zu klein angegeben ist. Falls es sich um einen Druckfehler handelt, müßte dieser durch einen zweiten von entgegengesetzter Wirkung ausgeglichen sein; anderenfalls sind die Resultate zu klein, und es ergibt sich der zehnfache Wert, also ε etwa gleich 210 Volt.

[5]) Glocker (ZS. f. techn. Phys. **7**, 571, 1926) hat gezeigt, daß sich bei Anbringung von geeigneten Korrekturen auch für das kurzwellige Gebiet $\varepsilon = 21$ Volt ergibt (vgl. aber die vorhergehende Fußnote).

[6]) ZS. f. Phys. **31**, 259, 1925.

[7]) Diss. Utrecht, 1924.

[8]) Ann. d. Phys. **79**, 97, 1926.

[9]) Ann. d. Phys. **82**, 87, 1927.

[10]) Ebenda **80**, 261, 1926.

von der Absorption der Kathodenstrahlen zu erklären. Nach Lenard ist die Geschwindigkeit des Elektrons längs seiner Bahn in erster Annäherung konstant, weil im Bereich mittlerer Geschwindigkeiten die Wahrscheinlichkeit plötzlicher Absorption so groß ist, daß die allmählich erfolgenden Geschwindigkeitsverluste nur eine untergeordnete Rolle spielen. Kulenkampff nimmt dagegen, ebenso wie englische Forscher, an, daß gerade die Geschwindigkeitsverluste ausschlaggebend seien und plötzliche Absorption, die mit der Entstehung von Röntgenstrahlen verbunden sein müßte, äußerst selten vorkommt. Damit erklärt sich auch der geringe Nutzeffekt der Röntgenstrahlenerzeugung. Aus dieser Annahme folgt, daß Kathodenstrahlen gleicher Anfangsgeschwindigkeit gleiche Bahnlänge und damit eine bestimmte Reichweite haben. Aus dem vorhandenen Beobachtungsmaterial wird die Reichweite in Abhängigkeit von der Geschwindigkeit festgelegt und daraus die Gesamtzahl der auf der ganzen Bahn erzeugten Ionenpaare neu berechnet mit dem Ergebnis, daß ε konstant etwa gleich 27 Volt/Ionenpaar ist.

Man könnte Bedenken haben, ob die zugrunde gelegten Reichweitenbestimmungen an Kathodenstrahlen genügend sicher sind. Neuerdings hat z. B. L. Meitner[1]) mittels der Wilsonschen Nebelkammer Reichweitenbestimmungen an homogenen β-Strahlen gemacht und Werte gefunden, die etwa 30 % unter den von Kulenkampff angenommenen liegen. Auch die von Coolidge und Moore[2]) an schnellen Kathodenstrahlen beobachteten Reichweiten liegen, auch bei Einsetzen eines großen „Umwegfaktors“, weit unter den Werten, die nach den von Kulenkampff benutzten Formeln zu erwarten wären.

Die von Holthusen und Kulenkampff angegebenen Werte für ε sind in Fig. 8 eingetragen. Man sieht, welch außerordentlich große Abweichungen vorhanden sind. Es schien deshalb lohnend, einen Beitrag zur Klärung zu liefern.

B. Die Ionisationsmessung. An die Apparate zur Messung der Ionisation der Luft unter der Einwirkung von Röntgenstrahlen, die Ionisationskammern, müssen besondere Anforderungen gestellt werden, wie sie vor allem von Holthusen entwickelt worden sind. Sie bezwecken, den Effekt möglichst rein zu bekommen.

Vor allem dürfen die Wandungen der Kammer und die Elektroden nicht von Röntgenstrahlen getroffen werden. Die Fenster, durch welche

---

1) Naturw. **14**, 1199, 1926.

2) Journ. Frankl. Inst. Dez. 1926.

die Strahlen ein- und austreten, müssen dünn sein und ebenso wie die Innenwandungen der Kammer und die Elektroden aus leichtatomigen Substanzen bestehen. Die Kammer muß geräumig sein, damit die von den Strahlen an den Luftmolekülen ausgelösten Elektronen möglichst auf ihrer ganzen Bahn ungehindert ionisierend wirken können.

Die letzte Forderung würde bei harten Strahlen zu sehr großen Dimensionen führen. Deshalb verwendet man nach einem Vorschlag von Thaller[1]) zweckmäßig Druckluftkammern, bei denen die Reichweite der Sekundärelektronen auf ein bequemes Maß zurückgeführt werden kann. Neuere Untersuchungen (Küstner, Glocker) haben aber gezeigt, daß die letzte Forderung nicht streng eingehalten zu werden braucht und daß auch bei kleineren Kammerdimensionen ein wesentlicher Gang mit der Wellenlänge der Strahlen gegenüber den Angaben der Druckluftkammer nicht auftritt, indem die Verminderung der Ionisation durch vorzeitiges Auftreffen der Elektronen auf die Kammerwand bis zu einem gewissen Grade durch die dabei auftretende Auslösung von weiteren Elektronen aus der Wand kompensiert wird.

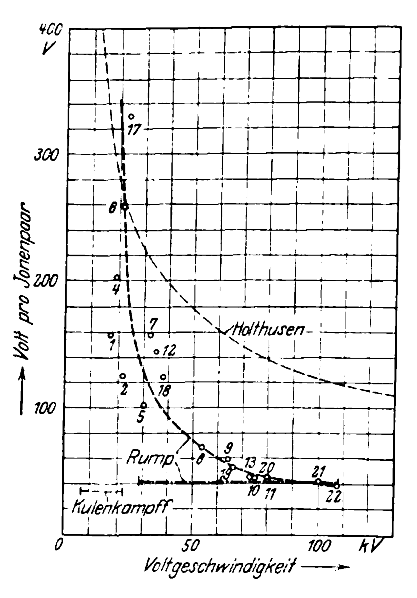


Fig. 8. Energie pro Ionenpaar in Abhängigkeit von der Voltgeschwindigkeit.

Bei den vorliegenden Messungen wurde ein modifiziertes Elektroskop der Veifa-Werke benutzt, das wegen seines einfachen Aufbaues sehr zuverlässige Resultate liefert. Es besteht aus einem bleigeschützten Gefäß, das ein Kohlefadenelektroskop und die beiden Kohleelektroden enthält, zwischen denen das Röntgenstrahlenbündel frei hindurchgeht. Das gewöhnlich vorhandene Blendenrohr wurde entfernt und dafür eine Bleiblende mit 7-mm-Loch eingesetzt. Das durchstrahlte Luftvolumen wurde durch dünne Celluloidfolien abgegrenzt. Die Ladungsspannung beträgt etwa 2000 Volt, so daß sicher Sättigung auch bei hohen Strahlendichten vorhanden ist. Der Ionisationsstrom wurde durch Beobachtung der Zeit

[1]) Wiss. Veröff. a. d. Siemens-Konz. 3, 162, 1924.

gemessen, die der Elektrometerfaden braucht, um einen bestimmten Bereich der Skale zu durchwandern.

Die Messungen wurden in 105 cm Fokusblendenabstand ausgeführt und auf den Abstand 25 cm, der bei den kalorimetrischen Messungen benutzt wurde, nach dem quadratischen Abstandsgesetz umgerechnet. Vorher war die Zulässigkeit dieser Umrechnung sorgfältig geprüft worden. Versuche zeigten, daß selbst bei Benutzung des etwa 35 cm langen Blendenrohres, durch das normalerweise beim Veifa-Elektroskop die Strahlen einfallen, das Abstandsgesetz für einen Punkt erfüllt war, der sehr nahe der Vorderblende lag. Ein weiterer Versuch wurde mit einer Großkammer von Küstner gemacht; die Blende des Instruments wurde fest aufgestellt, das Instrument dagegen verschoben. Es ergab sich, daß innerhalb weiter Grenzen die Ionisation nahe die gleiche blieb, sie ist also unabhängig von der Dichte im Querschnitt des Strahlenbündels[1]).

Zur Bestimmung von ε wurden bei den gleichen Spannungen und Filterungen wie bei den Versuchen mit dem Kalorimeter Messungen mit der Ionisationskammer gemacht. Die Resultate sind bereits in Tabelle 6 (S. 274) mitgeteilt. Dort ist in Spalte 5 der Ionisationsstrom in R/sec angegeben. R bedeutet die als Ergebnis der Bestrebungen der Deutschen Röntgengesellschaft zur Vereinheitlichung der Röntgenstrahlendosis unter Mitwirkung der Physikalisch-Technischen Reichsanstalt geschaffene sogenannte absolute Dosiseinheit. Sie wird nach der Definition von der Röntgenstrahlenenergiemenge geliefert, die bei der Bestrahlung von 1 cm^3 Luft unter bestimmten Bedingungen bei voller Ausnutzung der in der Luft gebildeten Elektronen und bei Ausschaltung von Wandwirkungen eine so starke Leitfähigkeit erzeugt, daß die bei Sättigungsstrom gemessene Elektrizitätsmenge eine elektrostatische Einheit beträgt.

Die Reichsanstalt benutzt zu ihren Messungen die Druckluftkammer [Behnken und Jaeger][2]). Das hier verwendete Elektroskop war durch Vergleich mit jener für verschiedene Strahlenqualitäten geeicht, und es hatte sich gezeigt, daß die Angaben beider Instrumente nahezu parallel verliefen. Die Konstanz der Empfindlichkeit des Elektroskops wurde durch ein Radiumpräparat, das in bestimmter Lage zum Instrument angebracht werden konnte, sowohl bei der Eichung wie bei den Messungen kontrolliert. Eine von mir selbst vorgenommene Absoluteichung hatte einen etwa um 50 % kleineren Wert für die R-Einheit ergeben (vgl.

[1]) Bei den Messungen von Kircher und Schmitz ist die Kammermitte als Bezugspunkt gewählt.

[2]) ZS. f. techn. Phys. 7, 563, 1926.



S. 294); da aber die Kammer in ihren Dimensionen nicht voll den oben dargelegten Ansprüchen genügte, wurde es vorgezogen, den Messungen die Eichwerte der Physikalisch-Technischen Reichsanstalt zugrunde zu legen.

Auch hier bedürfen die Ablesungen einiger Korrekturen, die sich auf die Schwächung der Strahlen durch die Luft zwischen Kammer und Röhrenwand und durch das Eintrittsfenster der Kammer beziehen. Die erstere Korrektur wurde durch Rechnung mit Hilfe des Schwächungskoeffizienten μ für Luft vorgenommen. Zur Bestimmung von μ wurde die Formel von Allen (S. 274) benutzt, indem für N die „effektive" Ordnungszahl mit 7,56 nach Glocker und Kaupp[1]), für A das „effektive" Atomgewicht mit 14,85 nach Kohlrausch[2]) eingesetzt wurde. Die entsprechende Kurve ist in Fig. 9 als Massenschwächungskoeffizient μ/ϱ in Abhängigkeit von der Wellenlänge dargestellt. Die Korrektur wegen der Schwächung im Kammerfenster wurde experimentell bestimmt; sie war sehr gering und betrug für die weichste ungefilterte Strahlung etwa 2 %. Für sehr weiche Strahlen tritt auch in der Luft der Kammer eine Strahlenschwächung ein, so daß die Ionisation am entfernteren Ende geringer ist als am Eintrittsfenster. Die verwendete Kammer hatte eine Länge von 8,4 cm, die Korrektur betrug bei der weichsten Strahlung nur einen Bruchteil eines Prozents und konnte vernachlässigt werden. Die auf diese Weise korrigierten Werte sind in Tabelle 10 enthalten.

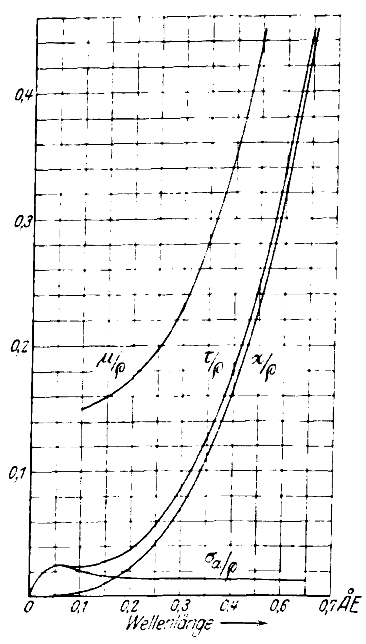


Fig. 9. Absorptions- und Schwächungskoeffizienten der Röntgenstrahlen für Luft in Abhängigkeit von der Wellenlänge.

In Spalte 6 ist der Ionisationsstrom in R/sec auf 25 cm, den Abstand, in dem die Kalorimetermessungen vorgenommen wurden, umgerechnet.

---

[1]) Strahlenth. **23**, 451, 1926.

[2]) Lehrb. d. prakt. Phys., 14. Aufl., Tabelle 6.

Tabelle 10. Messungen mit der Ionisationskammer.
Korrekturen wegen Schwächung in der Luft und im Kammerfenster.

1	2	3	4	5	6
Nr.	kV	Filter mm Cu	Ionisationsstrom in R/sec		
			bei 105 cm Abstand		bei 25 cm Abstand
			unkorrigiert	korrigiert	
1	43	0	0,075	0,093	1,65
2	43	0,1	0,008	0,009	0,16
4	75	0	0,165	0,190	3,31
5	75	0,1	0,035	0,037	0,65
—	75	0.5	0,0052	0,0053	0,094
6	100	0	0,23	0,26	4,55
7	100	0,1	0,067	0,07	1,24
8	100	0,5	0,017	0,018	0,31
9	100	1,0	0,0083	0,0085	0,15
10	100	1,5	0,0052	0,0054	0,094
11	100	2,0	0,0034	0,0035	0,061
—	120	0	0,295	0,334	5,8
12	120	0,1	0,101	0,105	1,84
—	120	0,5	0,034	0.035	0,61
13	120	1,0	0,022	0,023	0,40
—	120	1,5	0,014	0,014	0,25
—	120	2,0	0,009	0,01	0,17
17	150	0	0,358	0,391	6,92
18	150	0,1	0,152	0,157	2,77
19	150	0,5	0,064	0,066	1,16
20	150	1.0	0,043	0,045	0,8
21	150	1,5	0,03	0,031	0,54
22	150	2,0	0,022	0,023	0,4

C. Die Energie pro Ionenpaar. Ein Vergleich der kalorimetrischen Messungen mit den ionometrischen liefert unmittelbar das Verhältnis der Energie zur Ionisation. Es kommen hier natürlich nur die Messungen an den Strahlungen, die die Röhrenwand durchsetzt haben, in Betracht, also Tabelle 7, Spalte 8 (S. 277) und Tabelle 10, Spalte 6.

Der Gang der Rechnung ist kurz folgender: Aus dem Ionisationsstrom in R/sec erhält man durch Division mit der in elektrostatischem Maß ausgedrückten Elementarladung die Anzahl Ionenpaare pro Kubikzentimeter, da nach der Definition die R-Einheit auf das Kubikzentimeter bezogen ist. Die in cal/sec . cm^2 gegebene Energiemenge wird durch Multiplikation mit 4,186 . 10^7 in Erg/sec . cm^2 umgerechnet. Der Bruchteil E_A der in die Kammer eintretenden Energie E, der bei der Ionisation in der Kammer verbraucht wird, ergibt sich entsprechend der Gleichung (5) (S. 273) zu

$$E_A = E . (1 - e^{-\tau . d}),$$

oder vereinfacht:

$$E_A = E . \tau . d, \tag{8}$$

da der Exponent $\tau . d$ sehr klein ist. Hierin bedeutet τ den Gesamtabsorptionskoeffizienten, der sich aus dem wahren Absorptionskoeffizienten α und dem Streuabsorptionskoeffizienten σ_a zusammensetzt:

$$\tau = \alpha + \sigma_a. \tag{9}$$

Nach Compton[1]) ist

$$\sigma_a = \sigma \frac{\delta}{(1 + 2\delta)^2}, \tag{10}$$

wenn σ den klassischen Streukoeffizienten bezeichnet und $\delta = 0{,}0242 . \lambda$ ist. Die Werte von σ_a sind in Fig. 9 in Abhängigkeit von der Wellenlänge eingetragen, ebenso α und $\tau = \alpha + \sigma_a$, alle bezogen auf die Masseneinheit. Da die Energie auf das Quadratzentimeter bezogen ist, gibt (8) für $d = 1$ die pro Kubikzentimeter absorbierte Energiemenge. Durch Division mit der Anzahl der Ionenpaare erhält man die Energiemenge pro Ionenpaar und durch weitere Division mit der Elementarladung, hier in elektromagnetischem Maß, diese Energiemenge ε in Volt ausgedrückt. Durch Vereinigung der Konstanten bekommt man endlich:

$$\varepsilon = 0{,}36 \cdot \frac{E}{R} \cdot \tau/\varrho. \tag{11}$$

Die Ergebnisse sind in Tabelle 11 angegeben.

Tabelle 11. Energie/Ionenpaar.

1	2	3	4	5	6	7
Nr.	kV	Filter mm Cu	Energiemenge Erg/sec . cm² (bei 25 cm Abstand)	Ionisationsstrom R/sec (bei 25 cm Abstand)	Mittlere Voltgeschwindigkeit kV	Volt/Ionenpaar [2])
1	43	0	$0{,}722 . 10^3$	1,65	17,2	158
2	43	0,1	0,114	0,156	22,1	125
4	75	0	2,68	3,35	19,3	202
5	75	0,1	0,92	0,65	30,2	102
6	100	0	6,2	4,55	21,3	258
7	100	0,1	3,35	1,24	32,5	158
8	100	0,5	1,32	0,311	54	67
9	100	1,0	0,72	0,15	64,5	59
10	100	1,5	0,41	0,094	75	45
11	100	2,0	0,266	0,061	80	44
12	120	0,1	5,82	1,84	35	145
13	120	1,0	1,77	0,398	73	47
17	150	0	15,9	6,92	23,3	330
18	150	0,1	9,5	2,77	39	124
19	150	0,5	5,27	1,16	67	53
20	150	1,0	3,53	0,8	80	45
21	150	1,5	2,45	0,54	100	42
22	150	2,0	1,73	0,4	107	39

[1]) Phys. Rev. (2) **21**, 483, 1923.
[2]) Über die Sicherheit der in Spalte 7 angegebenen Werte für ε s. unten.

In Spalte 4 ist die Energiemenge in Erg/sec.cm², in Spalte 5 der Ionisationsstrom in R/sec, in Spalte 7 ε eingetragen. Spalte 6 enthält die mittlere Voltgeschwindigkeit bei den einzelnen Strahlenqualitäten, wie sie sich aus der Gleichung $\lambda . V = 12{,}35$ unter Zugrundelegung der früher (Tabelle 6, Spalte 6, S. 274) angegebenen effektiven Wellenlängen ergibt.

Fig. 8 zeigt die Werte von ε in Abhängigkeit von der Voltgeschwindigkeit. Die einzelnen Meßpunkte haben bei niedrigen Geschwindigkeiten starke Streuung und vereinigen sich nach höheren Geschwindigkeiten hin zu einer Kurve, welche die Neigung zeigt, in eine horizontale Gerade überzugehen. Im ganzen ergibt sich eine Kurve, die in ihrem Verlauf der von Holthusen aus Lenardschen Zahlen abgeleiteten und auch der von Kossel ähnelt, in den Absolutwerten aber von beiden stark abweicht. Der Endwert bei hohen Geschwindigkeiten nähert sich dem von Kulenkampff für niedere Geschwindigkeiten gefundenen.

Es erhebt sich die Frage, ob die Kurve als richtig anzusehen ist, oder ob die falsche Bewertung irgend einer Größe das Resultat vorgetäuscht hat. Am sichersten scheint der horizontale Teil zu sein, während die Lage des aufsteigenden Astes an den verstreut liegenden Punkten keinen festen Anhalt hat. Wenn man die Punkte näher ins Auge faßt, die zu gleichen Erregungsspannungen gehören, also 1 und 2, 4 und 5, 6 bis 11, 12 und 13, 17 bis 22, so fällt auf, daß sie unter sich auf Kurven liegen, die nahezu gleich verlaufen, aber gegeneinander verschoben sind. Dies läßt darauf schließen, daß die Wellenlängenabhängigkeit irgend eines Faktors nicht richtig bewertet ist. Als solcher kommt in (11) (S. 291) wohl nur τ in Betracht, und zwar liegt der Fehler darin, daß τ jeweils aus dem für die betreffende Strahlung gefundenen λ_{eff} berechnet wurde. λ_{eff} ist aber, wie oben (S. 275) angegeben, so bestimmt, daß das komplexe Strahlengemisch in bezug auf die ionisierende Wirkung die gleiche Schwächung erleidet wie eine homogene Strahlung von dieser Wellenlänge. Es ist aber fraglich, ob in bezug auf den hier vorliegenden Vergleich dieselbe mittlere Wellenlänge maßgebend ist.

Die Stärke eines Ionisationsstroms ist von der Größe der absorbierten Energiemenge abhängig, deshalb fallen die langwelligen Komponenten eines komplexen Strahlengemisches bei einer Ionisationsmessung stärker ins Gewicht als die kurzwelligen, da die Absorption etwa mit der dritten Potenz der Wellenlänge abnimmt. Die aus Ionisationsmessungen

abgeleitete mittlere Wellenlänge ist deshalb zu groß. Dies zeigt auch ein Vergleich der in den Fig. 5 und 6 dargestellten Schwächungskurven, von denen die mittels Ionisation gemessenen stärker gekrümmt sind als die auf kalorimetrischen Messungen beruhenden.

In den ionometrisch aufgenommenen Kurven der spektralen „Intensitäts“verteilung, wie in Fig. 10 eine solche durch Kurve I dargestellt ist, entsprechen die Ordinaten nicht den Energiemengen, mit denen die einzelnen Wellenlängen in dem Strahlengemisch vorhanden sind, sondern

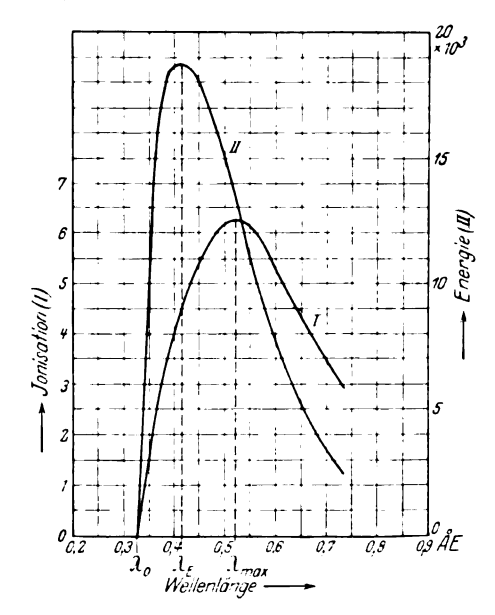


Fig. 10. Spektrale „Intensitäts“-Verteilung in Abhängigkeit von der Wellenlänge.

den Ionisationsströmen. Wenn man annimmt, daß diese der absorbierten Energiemenge $E.\tau$ proportional sind, erhält man die wahre Energieverteilung, indem man die einzelnen Ordinaten durch das jeweils zugehörige τ dividiert. In Fig. 10 entsteht so die Kurve II, deren Maximum nach kürzeren Wellen verschoben ist. Wenn man die Wellenlänge des Maximums λ_{max} der Ionisationskurve mit λ_{eff} identifiziert, erhält man λ_E als die auf die Energie bezogene mittlere Wellenlänge. Eine neue Berechnung von ε für die einzelnen Strahlungen gibt dann Werte, die sich um die Abszisse $\varepsilon = 41$ Volt (die strichpunktierte Linie in Fig. 9) mit ± 5% mittlerer Abweichung gruppieren. (Möglicherweise befindet sich bei etwa 0,3 Å.-E., entsprechend 60 kV, ein Maximum.) Diesem Ergebnis kann aber kein allzu großes Gewicht beigelegt werden, weil die Unterlagen

zur Umrechnung zu dürftig sind. Es müßten zunächst für die einzelnen Strahlengemische die spektralen Ionisationsverteilungskurven aufgenommen werden, während hier nur die Grenzwellenlänge λ_0 und das Maximum bei λ_{eff} bekannt waren und im übrigen die allgemeine Form dieser Kurven zugrunde gelegt werden mußte.

Bedeutend sicherer ist der Wert von rund 40 Volt pro Ionenpaar, der für etwa 100 kV mittlerer Elektronengeschwindigkeit erhalten wurde, da die Differenz zwischen λ_{eff} und λ_E um so kleiner wird, je homogener die Strahlung wird.

Die gefundenen Werte finden — falls sich die Konstanz im Zwischengebiet bestätigen sollte — guten Anschluß an den von Kulenkampff für 7 bis 22 kV gefundenen Wert von 30 bis 40 Volt/Ionenpaar. Der Unterschied ist zwanglos dadurch zu erklären, daß Kulenkampff die Rückstrahlung nicht mit messen konnte, wenn er auch die absorbierende Substanz so gewählt hat, daß dieser Effekt bei seinen Versuchen möglichst wenig hervortrat. Auch ein von L. Meitner (vgl. S. 286) aus Reichweitemessungen an homogenen β-Strahlen gewonnener Wert von 45 Volt/Ionenpaar bei 43,1 kV Geschwindigkeit fügt sich den hier gefundenen ein, doch scheint auch dieser Messung keine allzu große Sicherheit innezuwohnen. Für die γ-Strahlung des RaC findet Kohlrausch (Probleme der γ-Strahlung, Sammlung Vieweg, Heft 87/88, 1927) 51 Volt pro Ionenpaar.

Zur Beantwortung der Frage nach der Genauigkeit des hier gefundenen Wertes von 40 Volt/Ionenpaar bei etwa 100 kV mittlerer Elektronengeschwindigkeit muß man die Faktoren von (11) (S. 291) einzeln betrachten. Die Unsicherheit der kalorimetrischen Messungen kann man mit $\pm$ 1 bis 2% bewerten. Die zur Berechnung des Gesamtabsorptionskoeffizienten τ der Luft benutzten Werte von α nach Allen und von σ_a nach Compton scheinen sich gut zu bewähren; über ihre Sicherheit läßt sich aber kaum eine Aussage machen.

Was endlich die für die Ionisationsmessung benutzte R-Einheit betrifft, so ist folgendes zu berücksichtigen: Die bei den vorliegenden Versuchen verwendete Einheit entstammt einer Eichung der Phys.-Techn. Reichsanstalt vom 6. Oktober 1926. Die Größe der R-Einheit ist nicht unumstritten. Es hat sich nämlich gezeigt, daß auf den gleichen Grundlagen beruhende Messungen, die an anderen Instituten vorgenommen wurden, zum Teil erheblich abweichende Werte ergeben haben. Besonders amerikanische Bestimmungen zeigen eine starke Differenz, während sie untereinander meist gut übereinstimmen. Daher kommt es, daß dort für die gleiche biologische Wirkung eine um etwa 50% höhere Dosis in R-Ein-

heiten verwendet werden muß als in Deutschland. In allen Fällen, in denen von der Phys.-Techn. Reichsanstalt abweichende Resultate gefunden wurden, scheinen sogenannte Großkammern verwendet worden zu sein; aber wenn auch bei Vergleichsmessungen zwischen Druckluftkammer und Großkammer kein Gang mit der Wellenlänge hervortritt (vgl. S. 287), können letztere doch zu Absolutbestimmungen ungeeignet sein, weil die volle Ausnutzung der Reichweite der sekundären Elektronen bei harter Strahlung nicht gewährleistet ist. Deshalb scheint vorläufig die R-Einheit der Phys.-Techn. Reichsanstalt eine sicherere Grundlage zu haben.

Die vorstehend beschriebenen Versuche dürften den Beweis erbracht haben, daß es möglich ist, mit einem Kalorimeter der angegebenen Art Energiemessungen an Röntgenstrahlen jeder Qualität zu machen, sobald genügend große Energiemengen zur Verfügung stehen. Um die Größe der Korrekturen zu vermindern und die Sicherheit der Meßergebnisse zu erhöhen, ist beabsichtigt, die Empfindlichkeit durch Änderung der Kalorimeterfüllung zu steigern, an der Eintrittsstelle der Röntgenstrahlen ein Lindemann-Fenster anzubringen und stärker homogenisierte Strahlung zu verwenden.

Die vorliegenden Untersuchungen wurden im Forschungslaboratorium des Röntgeninstituts der Universitäts-Frauenklinik Erlangen ausgeführt. Herrn Prof. Dr. Wintz sei auch an dieser Stelle für die Überlassung der Mittel seines Instituts herzlich gedankt.

Erlangen, Februar 1927.

Die Diffusion kleiner Teilchen in einer Flüssigkeit.

Von **Warren Weaver** in Madison.

(Eingegangen am 28. März 1927.)

Wenn kleine Teilchen in einer Flüssigkeit schwimmen, führen sie eine Brownsche Bewegung aus und erleiden einen ständigen Fall, dessen Geschwindigkeit aus dem Stokesschen Gesetz folgt. Wie auch die Anfangsdichtigkeit der Teilchen über die Flüssigkeit verteilt sein mag, der Endzustand wird immer ein stationärer sein, in dem die Dichtigkeit eine Exponentialfunktion der Tiefe ist. In mannigfachen Problemen ist es eine wichtige Frage, wie lange es dauern wird, bevor dieser stationäre Zustand erreicht wird. Diese Frage ist vor kurzem von Fürth behandelt worden. Seine Schlüsse sind weit verschieden von denen des Verfassers, der früher gefunden hatte, daß der stationäre Zustand in allen Fällen hauptsächlich in derselben Zeit erreicht wird, in der ein Teilchen mit der Stokesschen Geschwindigkeit durch die doppelte Tiefe der Flüssigkeit fallen würde. Dies Resultat wird bestätigt, indem der Fehler in Fürths Behandlungsweise klargelegt wird.

In einer der neuesten Nummern dieser Zeitschrift hat R. Fürth[1]) die Diffusion von Teilchen diskutiert, welche in einer Flüssigkeit aufgeschwemmt und der Erdanziehung unterworfen sind. Am Schlusse jener Arbeit diskutiert Fürth die Zeitdauer, welche nötig ist, damit die endgültige exponentielle Dichteverteilung zustande kommt. Das allgemeine Problem wurde schon früher behandelt von Mason und Weaver[2]); die Frage nach der Zeitdauer wurde ebenfalls schon vor der Fürthschen Arbeit von Weaver[3]) diskutiert. Die Antwort, welche ich damals erhalten habe, weicht wesentlich von dem Fürthschen Resultat ab. Ich möchte daher kurz den Gedankengang meiner zitierten Arbeit in einer solchen Form auseinandersetzen, daß der Unterschied mit Fürth klar verfolgt werden kann.

Die Zahl n der Teilchen in der Volumeneinheit in einer Tiefe x unter der Oberfläche einer Zelle von der Gesamttiefe l kann im Augenblick t dargestellt werden durch die Formel

$$\frac{n}{n_0} = \frac{e^{y/\alpha}}{\alpha(e^{1/\alpha}-1)} + 16\alpha^2\pi e^{\frac{2y-t'}{4\alpha}} \sum_{m=1}^{\infty} \frac{e^{-\alpha^2 m^2 \pi^2 t'} m\left[1-(-1)^m e^{-\frac{1}{2\alpha}}\right]\left[\sin m\pi y + 2\pi m\alpha\cos m\pi y\right]}{(1+4\pi^2 m^2\alpha^2)^2}, \quad (1)$$

[1]) R. Fürth, Über ein Problem der Diffusion im Schwerfelde. ZS. f. Phys. **40**, 351, 1926.

[2]) M. Mason and W. Weaver, Phys. Rev. **23**, 412, 1924.

[3]) W. Weaver, The Duration of the Transient State in the Settling of small Particles. Phys. Rev. **27**, 499, 1926.

wenn n_0 die gleichmäßige Dichte ist, mit welcher der Versuch zur Zeit $t = 0$ angefangen wurde, und die folgenden Abkürzungen gebraucht werden:

$$\alpha = \frac{RT}{NXl}, \quad \beta = \frac{9l\mu}{2g\delta a^2}, \quad y = \frac{x}{l}, \quad \beta t' = t.$$

(N = Loschmidtsche Zahl, R = Gaskonstante, T = absolute Temperatur, x = Gravitationskraft, angreifend an einem Teilchen, g = Gravitationskonstante, μ = Konstante der inneren Reibung, δ = scheinbare Dichte der suspendierten Teilchen, a = Radius eines Teilchens.)

In der zweiten der oben zitierten Mitteilungen wurde das zweite (von der Zeit abhängige) Glied in (1) bezeichnet mit $H(y, t')$ und es wurde gezeigt, daß

$$H(y, t') < 16\alpha^2\pi e^{\frac{2y-t'}{4\alpha}}(1 + e^{-\frac{1}{2\alpha}})e^{-k}\frac{1 + 2\pi\alpha - e^{-k}}{(1 - e^{-k})^2} \tag{2}$$

sei, wobei k eine Abkürzung ist für den Ausdruck

$$k = \alpha\pi^2 t'$$

(Fürth benutzt Bezeichnungen c, D und H; mit diesen hängen unsere Größen α und β durch folgende Beziehungen zusammen:

$$\alpha = \frac{D}{cD}, \quad \beta = \frac{H}{c}.)$$

Für kleine Teilchen ist der Parameter α groß, und Fürth schließt in Übereinstimmung mit unserer Schlußweise, daß der Gleichgewichtszustand annähernd erreicht sein wird in einer Zeit vergleichbar mit der Zeit, die ein Teilchen braucht, um die ganze Länge l zu durchfallen. Für größere Teilchen, für welche α klein ist, weichen indessen unsere Resultate wesentlich von den Fürthschen ab. Man sieht nun sofort, daß für kleine Werte von α das rechte Glied in (2) vereinfacht werden kann, so daß man erhält

$$H(y, t') < 16\alpha^2\pi e^{\frac{2y-t'}{4\alpha}}\frac{\pi^2\alpha t' + 2\pi\alpha}{\pi^4\alpha^2 t'^2}, \tag{3}$$

oder, wenn $t' > 1$,

$$H(y, t') < 16\alpha e^{\frac{2y-t'}{4\alpha}}. \tag{4}$$

Für kleine Werte von α ist ferner $e^{1/\alpha} \gg 1$, das erste stationäre Glied von (1) kann deshalb auf die Form

$$\frac{e^{\frac{y-1}{\alpha}}}{\alpha}$$

gebracht werden. Dadurch kommt zum Ausdruck, daß die stationäre Dichte überall, mit Ausnahme einer dünnen Schicht in Bodennähe ($y \simeq 1$), verschwindend klein ist. Aus (1) folgt somit ohne weiteres, daß im Augenblick $t = 0$ das zweite Glied $H(y, t')$ gleich 1 ist für alle Tiefen mit Ausnahme der durch $y \simeq 1$ charakterisierten dünnen Schicht. Ist y nahe gleich 1, so hat für $t = 0$ das zeitliche veränderliche Glied $H(y, t')$ sehr große negative Werte, damit es das erste Glied in (1) zu der Gesamtsumme 1 kompensieren kann. Wir dürfen nun das zweite Glied als klein ansehen, wenn es verglichen mit 1 klein ist. Die Abschätzung (4) zeigt uns aber, daß dies wegen der Kleinheit von α sicher der Fall ist, sobald t' nur wenig größer als $2y$ ist. Ganz sicher ist $H(y, t')$ gegen 1 zu vernachlässigen, wenn $t' > 2$ ist, denn 2 ist der größte Wert, den $2y$ annehmen kann. Die für das Zustandekommen des Gleichgewichts notwendige Zeit wird deshalb kleiner sein als die Zeit, welche wir aus der Gleichung $t' = 2$, oder

$$t = 2\beta = \frac{9 l \mu}{2 g \delta a^2}$$

ausrechnen können. Diese Relaxationszeit ist demnach proportional der Höhe der Zelle und der Reibungskonstante, und umgekehrt proportional der scheinbaren Dichte und dem Quadrat des Teilchenradius.

In dem von Burton[1]) beschriebenen Versuch ist α ungefähr $2 \cdot 10^{-6}$ und β hat den Wert $1{,}6 \cdot 10^6$. Wir sollten daher erwarten, daß in $3{,}2 \cdot 10^6$ sec = 37 Tagen der Gleichgewichtszustand erreicht wäre. Für denselben Fall hat Fürth berechnet, daß 1400 Jahre nötig seien.

Wir fragen nun, wie dieser große Unterschied zustande kommen konnte.

Fürth betrachtet in seiner Gleichung (14) ein einziges Glied der Summe mit dem Faktor

$$e^{-\frac{\pi^2 D t n^2}{H^2}}$$

und sieht den Wert dieses Faktors für $n = 1$ als maßgebend an. Deshalb kommt er auch zu dem Schlusse, daß die Relaxationzeit proportional H^2 sein wird (H = Tiefe der Zelle). Unsere Überlegungen zeigen, daß man eine große Reihe Glieder der Summe gleichzeitig zu betrachten hat und deshalb der Faktor vor der Summe von der Form

$$e^{-\frac{c x}{2 D} - \frac{c^2 t}{4 D}}$$

der wesentliche Bestandteil ist.

Departm. of Mathem. University of Wisconsin, March 10, 1927.

[1]) E. F. Burton and E. Bishop, Proc. Roy. Soc. (A) **100**, 414, 1921/22.

Gitterschwankungen bei Mischkristallbildung durch Fällung von Lösungen.

Von **L. Vegard** in Oslo.

Mit 2 Abbildungen. (Eingegangen am 2. Mai 1927.)

Die früher mitgeteilte Bildung von Mischkristallen von HgCl — HgBr durch Fällung einer Merkuronitratlösung mit einer Mischlösung von KCl — KBr ist quantitativ näher verfolgt. Es zeigt sich, daß die Gitterdimensionen (a, c und c/a) für dieselbe Zusammensetzung des Mischkristalls mit den Fällungsbedingungen recht erheblichen Schwankungen unterworfen sind. Das vom Verfasser aufgestellte Additivitätsgesetz tritt als ein Grenzfall bei äußerst langsamer Fällung auf. Die Schwankungen sind wahrscheinlich auf eine erhebliche Deformierbarkeit des Merkuroions zurückzuführen und erklären sich wohl als eine Wirkung der nicht kompensierten Atome an der Oberfläche (Oberflächenspannung), indem die Abweichung vom Additivitätsgesetz mit Verminderung der Partikelgröße wächst.

§ 1. Plan der Arbeit. In einer Arbeit, die ich kürzlich zusammen mit Herrn Hauge veröffentlichte, sind einige Ergebnisse über die Bildung von Mischkristallen von (HgCl — HgBr) durch Fällung von einer Merkuronitratlösung mit Mischlösungen von KCl und KBr gegeben. In dieser ersten Mitteilung wurde nur über eine Aufnahme berichtet, welche einer Mischlösung von äquivalenten Mengen KBr und KCl entspricht.

Aus der recht bedeutenden Schärfe der Spektrallinien wurde geschlossen, daß die durch Fällung gebildeten Kristallelemente beinahe dieselbe Zusammensetzung haben. Es bilden sich also annähernd homogene Mischkristalle mit der durch die Mischlösung bestimmten Zusammensetzung.

Die Gitterdimensionen von HgCl und HgBr unterscheiden sich recht beträchtlich voneinander, und die Änderungen der Gitterdimensionen im Mischkristall waren sehr gut meßbar.

Da die Kristalle dem tetragonalen System angehören, eignet sich dies System besonders gut für genauere Untersuchungen über die Gitteränderungen bei Mischkristallbildung.

Wie in früheren Arbeiten[1]) erwähnt, findet man für eine Reihe von kubischen Mischkristallen, daß das von mir aufgestellte Additivitätsgesetz für die Seitenlänge des Elementarwürfels erfüllt ist. Es fragt sich nun, ob auch die Gitterdimensionen der Mischkristalle von geringerer Symmetrie ähnlichen einfachen Beziehungen gehorchen.

[1]) L. Vegard, ZS. f. Phys. **5**, 17, 1921. Vid. Selsk. Skr. 1, Nr. 6, 1921; L. Vegard und Th. Hauge, ZS. f. Phys. **42**, 1, 1927.

Die schon mitgeteilten Ergebnisse zeigten sowohl für (*a*) als für (*c*) geringe Abweichungen vom Additivitätsgesetz, sie waren aber so gering, daß man von einer einzigen Ausmessung nicht auf ihre Realität schließen konnte.

Um die Gesetzmäßigkeit, welcher die Änderungen der Gitterdimensionen unterworfen sind, aufzuklären, waren weitere Untersuchungen nötig.

Mit Hilfe von Herrn S. Stensholt habe ich von dem System HgCl–HgBr eine Reihe von Mischkristallen verschiedener Zusammensetzung mit größtmöglicher Genauigkeit untersucht; die Ergebnisse sollen hier kurz mitgeteilt werden.

Auch bei diesen Untersuchungen wurde die Debye-Scherrersche Pulvermethode angewendet. Um die nötigen Korrektionen möglichst genau zu bestimmen, wurde die zu untersuchende Substanz mit etwas Kochsalzpulver vermischt. Die Korrektion wurde für verschiedene Salzlinien gefunden, und hieraus konnte man die Korrektion für jede Linie entnehmen.

Die Lage der Linien auf dem Film wurde mit Hilfe eines Komparators, der für Ausmessung gewöhnlicher Lichtspektren dient, ermittelt.

Als Strahlungsquelle diente ein Ionenrohr mit Chrom-Antikathode. Für die Bestimmung der Gitterdimensionen wurden einige der stärksten K_α-Linien auf dem Film ausgesucht. Für die Linien gilt bekanntlich die Formel:

$$\frac{1}{a^2}(h_1^2 + h_2^2) + \frac{1}{c^2} h_3^2 = \left(\frac{2 \sin \varphi}{\lambda}\right)^2.$$

Für jede Linie sind λ, φ und die Indices (h_1, h_2, h_3) bekannt, und man bekommt eine Gleichung zwischen $1/a^2$ und $1/c^2$.

Für die Bestimmung von *a* und *c* genügen zwei Linien. Es wurden aber mehrere starke und genau meßbare Linien benutzt, und aus dem so gewonnenen überbestimmten Gleichungssystem wurden die Werte von (*a*) und (*c*) mit Hilfe der Methode der kleinsten Quadrate gewonnen.

Nachdem wir dies etwas mühsame Verfahren auf eine Reihe von Aufnahmen angewendet hatten, fanden wir ein bedeutend einfacheres, welches dieselbe Genauigkeit liefert. In der Nähe der Salzlinie (200) liegen die beiden sehr scharfen Linien (200) und (004) der HgCl–HgBr-Kristalle. Mit Hilfe der Salzlinie bestimmt man die Filmkorrektion, und aus der ersten Linie (200) des Mischkristalls findet man die Größe (*a*) und aus der zweiten (004) die Größe (*c*). Die so gewonnenen Werte wurden mit Hilfe von anderen Linien kontrolliert.

Die Stäbchen von Kristallpulver, welche für die Debye-Scherrerschen Aufnahmen dienten, wurden in folgender Weise hergestellt. Eine Glaskapillare von ungefähr 0,9 mm innerem Durchmesser wurde mit Kristallpulver gefüllt und dieses mit einem Metallstäbchen zusammengepreßt. Wenn man das gepreßte Pulver mit dem Stäbchen ausstößt, wird man kleine Stäbchen von Kristallpulver bekommen, die ohne weitere Klebmittel oder Einpackung in den Kristallpulverhalter der Kamera eingesetzt werden können. Dieses Verfahren ist im hiesigen Institut längere Zeit mit gutem Erfolg benutzt worden.

Die Mischkristalle wurden durch Fällung bei gewöhnlicher Zimmertemperatur gebildet. Zu einer Lösung von Merkuronitrat (etwa $^6/_{1000}$ n) wurde die Mischlösung von KCl–KBr ($^1/_{20}$ n auf K berechnet) hinzugefügt. Enthält die Mischlösung x Mol.-% KBr ([100 — x] % KCl), so enthält auch der Niederschlag x Mol.-% HgBr und (100 — x) Mol.-% HgCl.

§ 2. Ergebnisse. Der durch Fällung gebildete Niederschlag von HgCl und HgBr gab gewöhnlich Röntgenogramme mit recht scharfen Linien, was auf eine beinahe konstante Zusammensetzung der Mischkristallkörnchen hindeutete. Wenn wir aber die entsprechenden Gitterdimensionen bestimmten, zeigte es sich, daß sie recht viel mit den Fällungsbedingungen variierten.

Zuerst wurde die Fällung in der Weise vorgenommen, daß größere Mengen der Mischlösung unter Umrührung der Merkuronitratlösung zugesetzt wurden. In solcher Weise wurden eine Reihe von Niederschlägen verschiedener Zusammensetzung gebildet und untersucht. Die Gitterdimensionen, welche diesem Fällungsprozeß entsprechen, sind in Tabelle 1 zusammengestellt. Zum Vergleich sind auch die nach dem Additivitätsgesetz berechneten Dimensionen angegeben. Wir sehen, daß die gemessenen Dimensionen recht bedeutend vom Additivitätsgesetz abweichen. Die Abweichungen gehen besonders deutlich aus der Fig. 1 hervor. Der obere Teil der Figur zeigt die a-Werte, der mittlere die c-Werte und der untere die Werte des Achsenverhältnisses c/a. Die geraden Linien entsprechen der Änderung nach der Additivität. Die Werte, welche dem oben angegebenen Fällungsverfahren entsprechen, sind mit × bezeichnet.

Alle a-Werte sind bedeutend größer als diejenigen, welche dem Additivitätsgesetz entsprechen. In der Tat finden wir, daß wenn HgBr mit verschiedenen Mengen HgCl vermischt wird, zuerst die a-Werte nur wenig abnehmen. Der mögliche Fehler sollte nicht 0,01 Å überschreiten, während die Abweichung vom Additivitätsgesetz bis etwa 0,19 Å steigen kann.

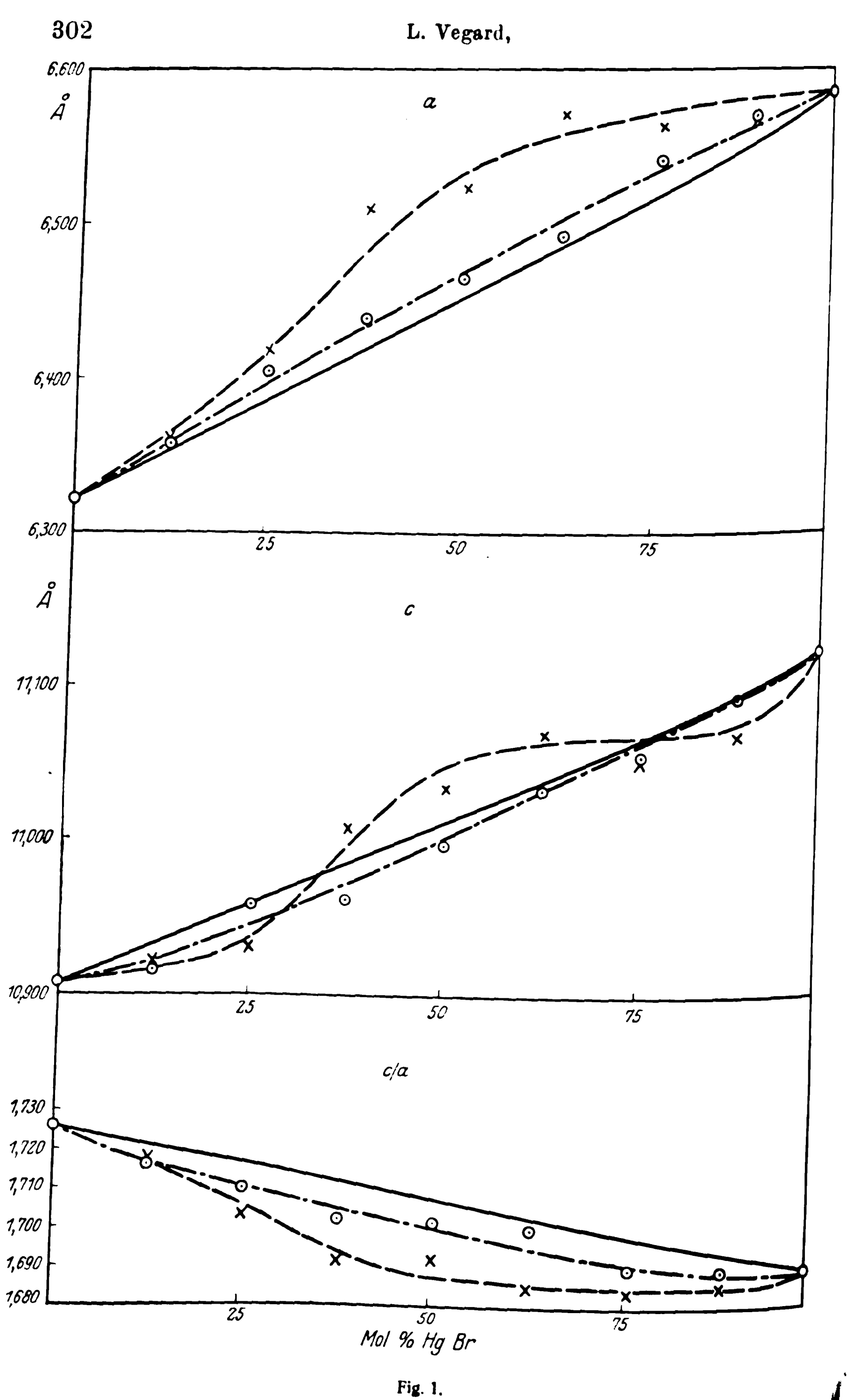


Fig. 1.

×— — — —× Fällung in großen Portionen.

⊙—·—·—⊙ Tropfenweise Fällung.

——— Additivitätsgesetz.

Tabelle 1. Fällung in großen Portionen.

Mol.-% Hg_2Br_2	a		c		a/c	
	Beob.	Berechn. nach Add.	Beob.	Berechn. nach Add.	Beob.	Berechn. nach Add.
0	6,320		10,907		1,726	
12,5	6,360	6,353	10,920	10,934	1,717	1,721
25	6,419	6,386	10,931	10,961	1,703	1,716
37,5	6,510	6,419	11,010	10,988	1,691	1,712
50	6,523	6,452	11,035	11,015	1,692	1,707
62,5	6,571	6,486	11,071	11,042	1,685	1,702
75	6,563	6,519	11,052	11,068	1,684	1,689
87,5	6,567	6,552	11,067	11,095	1,685	1,693
100	6,585		11,122		1,689	

Die *c*-Werte zeigen nicht so große Abweichungen vom Additivitätsgesetz wie die *a*-Werte, aber sie variieren mehr unregelmäßig mit der Zusammensetzung des Mischkristalls.

Für das Achsenverhältnis findet man einen etwas regelmäßigeren Verlauf. Mit zunehmendem HgCl-Gehalt hält sich c/a annähernd unverändert bis etwa 50 Mol.-%, wonach c/a zunimmt.

In einer anderen Reihe von Versuchen haben wir unter Beibehaltung derselben Mischungsverhältnisse den Fällungsvorgang in der Weise geändert, daß wir die Mischlösung langsam in der Form von kleinen Tropfen hinzufügten. Die Röntgenogramme der so gebildeten Mischkristalle zeigten noch schärfere Linien, und die Ausmessung ergab jetzt Gitterdimensionen, die sich ziemlich nahe an diejenigen des Additivitätsgesetzes anschließen.

Die Ergebnisse sind in Tabelle 2 gegeben, und in der Fig. 1 sind die so gefundenen Punkte mit ⊙ bezeichnet.

Tabelle 2. Fällung durch Zutropfen.

Mol.-% Hg_2Br_2	a		c		a/c	
	Beob.	Berechn. nach Add.	Beob.	Berechn. nach Add.	Beob.	Berechn. nach Add.
0	6,320		10,907		1,726	
12,5	6,358	6,353	10,915	10,934	1,717	1,721
25	6,406	6,386	10,958	10,961	1,711	1,716
37,5	6,440	6,419	10,961	10,988	1,702	1,712
50	6,465	6,452	10,999	11,015	1,701	1,707
62,5	6,492	6,486	11,034	11,042	1,700	1,702
75	6,541	6,519	11,055	11,068	1,690	1,698
87,5	6,570	6,552	11,092	11,095	1,688	1,693
100	6,585		11,122		1,689	

*

Die Tatsache, daß sämtliche a-Werte größer sind als die nach dem Additivitätsgesetz berechneten, zeigt, daß die Abweichung auch in diesem Falle als reell anzusehen ist.

§ 3. Diskussion der Ergebnisse. Um die große Veränderlichkeit der Gitterdimensionen zu erklären, wäre zuerst daran zu denken, daß sie auf Inhomogenität der Mischkristalle beruhen könnte. Es sollten sich nach dieser Auffassung während des Fällungsprozesses Mischkristalle bilden, deren Zusammensetzung innerhalb weiter Grenzen variierte. Eine solche Deutung ist aus mehreren Gründen jedoch nicht möglich. Änderungen in der Zusammensetzung der Mischkristalle würden entsprechende Änderungen in der Schärfe der Linien bewirken. Nun ist wohl — wenn man Fällung in größeren Portionen vornimmt — die Linienschärfe etwas geringer als wenn man die Mischlösung nur tropfenweise hinzufügt, aber die Linien sind doch in allen Fällen so scharf, daß man selbst für Ablenkungswinkel größer als 90° wohl definierte Linien bekommt.

Aus der Verbreiterung der Linien kann man eine obere Grenze für die möglichen Schwankungen in der Zusammensetzung der Mischkristalle berechnen, indem man die Breite der Linien mißt; am einfachsten vergleicht man das Photogramm mit diffusen Linien mit einem Photogramm, dessen Linien möglichst scharf sind.

Die Differenz der Breite entsprechender Linien gibt dann die Verbreiterung, und hieraus kann man das größtmögliche Schwankungsintervall der Zusammensetzung berechnen. Die Ergebnisse sind in Tab. 3 gegeben. Wenn man diese Werte mit der Figur zusammenhält, sieht man, daß die gefundenen möglichen Änderungen in der Zusammensetzung zu gering sind, um diese großen Änderungen der Gitterdimensionen zu erklären. Außerdem würden die Abweichungen in (a) ein ganz anderes Konzentrationsintervall als die Änderungen in (c) geben.

Tabelle 3.

Mol.-% Hg_2Br_2	Max. Konzentrationsänderung in Mol.-%
0 % Hg_2Br_2	
12,5	8
25	5
37,5	22
50	8
62,5	8
75	15
87,5	8
100 % Hg_2Br_2	

Eine andere wichtige Tatsache in dieser Verbindung ist die, daß auf demselben Film gewisse Linien — im Verhältnis zu ihrer Lage — besonders scharf auftreten. Das gilt z. B. von der Linie (004), die auf sämtlichen Filmen äußerst scharf auftritt. Diese Linien ist von Netzebenen parallel der Basisfläche reflektiert, und ihre Lage hängt deshalb nur von (c) ab. Obwohl die relativen Änderungen von (c) mit der Zusammensetzung geringer als diejenigen von (a) sind, so zeigt doch die große Schärfe der Linie (004), daß die Mischkristalle beinahe konstante Zusammensetzung haben müssen.

Um die Schärfe der Linien bei verschiedenen Fällungsbedingungen zu illustrieren, sind in der Fig. 2 einige Röntgenphotogramme wieder-

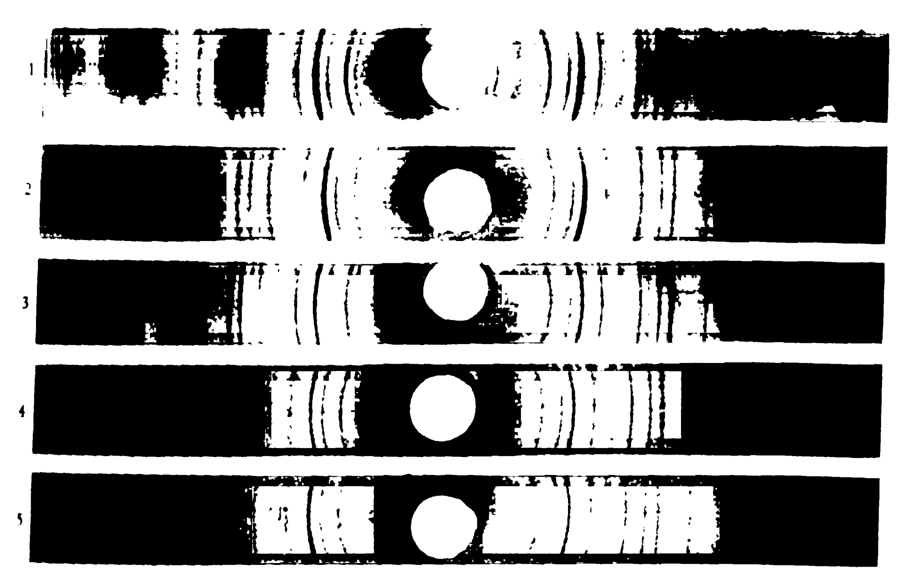


Fig. 2.

gegeben. Nr. 1 und 2 entsprechen der Fällung in großen Portionen und 25,0 bzw. 37,5 Mol.-% HgBr, Nr. 3 entspricht der Fällung durch Zugabe von Tropfen und 37,5 Mol.-% HgBr, Nr. 4 und 5 entsprechen äquimolekularen Mengen der beiden Komponenten, Nr. 4 Fällungen in großen Portionen, Nr. 5 durch Zugabe von Tropfen. Obwohl die beiden letzten Aufnahmen recht verschiedene Gitterdimensionen geben, so liefern sie beide doch sehr scharfe Linien. Diese beiden Aufnahmen zeigen in der Tat, daß die Dimensionsänderungen nicht auf Änderungen der Zusammensetzung beruhen.

Die Unschärfe der Linien ist wohl als eine „Mikrostörung“ [1]) im Gitter, die bei einer Atomsubstitution eintritt, anzusehen. Diese Mikrostörung muß in den verschiedenen Netzebenen verschieden sein, und ist in den Netzebenen senkrecht zur c-Achse besonders gering.

Wir gelangen so zu der Schlußfolgerung, daß Mischkristalle von derselben Zusammensetzung je nach den Fällungsbedingungen bedeutende Schwankungen in den Gitterdimensionen aufweisen können, und zwar ist die Seitenlänge (a) der Basisfläche bedeutenden Schwankungen unterworfen, während die Höhe (c) des Elementarprismas verhältnismäßig normal ist. Entsprechende Änderungen treten in dem Achsenverhältnis c/a auf.

Die Tatsache, daß die Größenänderungen mit Änderungen der Linienschärfe verbunden sind, deutet darauf hin, daß die abnormen Werte der Gitterdimensionen mit einer „Mikrostörung“ des Gitters verbunden sind. Jedoch können, wie Aufnahme Nr. 4 zeigt, bedeutende Schwankungen der Gitterdimensionen auch bei großer Linienschärfe auftreten.

Allgemein gilt die Regel: Je langsamer die Fällung vorgenommen wird, desto schärfer werden die Linien, und desto mehr nähern sich die Gitterdimensionen denjenigen, welche dem Additivitätsgesetz entsprechen.

Das Additivitätsgesetz ist deshalb als ein Grenzfall anzusehen, dem die Mischkristalle bei unendlich langsamer Fällung und idealer Atomverteilung bei Atomsubstitution zustreben.

Die außerordentliche Linienschärfe, welche die durch Tropfenfällung gebildeten Mischkristalle gaben, ist sehr bemerkenswert. Das bedeutet erstens, daß die Mischkristalle homogen sind, und zweitens, daß keine merkbare Mikrostörung auftritt. Obwohl die Atomradien von Cl und Br recht verschieden sind, so haben sie doch in Verbindung mit Merkuroionen eine ausgesprochene Akkommodationsfähigkeit, indem im Mischkristall die Abstände Hg—Cl und Hg—Br sich auf genau denselben Wert einstellen. Die beobachteten Schwankungen der Gitterdimensionen hängen möglicherweise mit dieser großen Akkommodationsfähigkeit zusammen, die, wie es scheint, nicht nur von den einander substituierenden Atomen abhängt, sondern vielmehr durch die Eigenschaften (Deformierbarkeit) des positiven Merkuroions bedingt ist.

Da die Schwankungen der Gitterdimensionen von der Fällungsgeschwindigkeit abhängen, liegt die Annahme sehr nahe, daß sie durch

[1]) Vgl. L. Vegard, ZS. f. Phys. 5, 17, 1921. Vid. Selsk. Skr. **1**, Nr. 6, 1921.

Änderung der Größe der Kristallkörnchen hervorgerufen sind. Je größer die Fällungsgeschwindigkeit, desto größer ist die Anzahl der nicht kompensierten Oberflächenatome zu der ganzen Atomzahl des Kristallkörnchens, und desto größer ist die deformierende Wirkung der durch die nicht kompensierten Atome entstandenen Oberflächenspannung.

Durch diese Erklärung versteht man, warum für die Gitterdimensionen die Fällungsgeschwindigkeit so maßgebend ist, und die Abweichung vom Additivitätsgesetz ist nach dieser Auffassung als eine störende Wirkung der „Oberflächenspannung" bei sehr kleinen Kristallpartikeln anzusehen.

Die Oberflächenatome können auch eine Mikrostörung im Gitter veranlassen, und dadurch erklärt sich möglicherweise die größere Breite der Linien bei rascher Fällung.

Zusammenfassung.

1. Die früher entdeckte und beschriebene Mischkristallbildung der Merkurohalogene durch Fällung von Merkuronitratlösungen mit entsprechenden Mischlösungen von Kaliumhalogen ist in der vorliegenden Arbeit der Gegenstand genauer quantitativer Untersuchungen gewesen.

2. Es zeigte sich, daß für eine gegebene Zusammensetzung die gefundenen Gitterdimensionen recht erheblichen Schwankungen unterworfen sind.

3. Da die Korrektionen auf dem Film dadurch bestimmt waren, daß das Präparat mit etwas Kochsalzpulver gemischt war, ist mit Sicherheit zu schließen, das die Schwankungen viel größer sind, als der mögliche Fehler.

4. Die Schwankungen sind besonders groß in (a), verhältnismäßig geringer in (c). Hierdurch wird das Achsenverhältnis auch erhebliche Änderungen erleiden.

5. Die Schwankungen sind nicht durch Inhomogenität der Mischkristalle zu erklären. Dies läßt sich unter anderem daraus schließen, daß einige der Linien immer scharf herauskommen, und daß die Abweichung hauptsächlich in (a) auftritt. Endlich sind große Schwankungen auch in solchen Fällen gefunden, wo beide Filme durchaus scharfe Linien zeigten.

6. Die Dimensionsänderungen hängen von den Fällungsbedingungen ab. Durch rasche Fällung in großen Portionen weichen die Gitterdimensionen sehr viel von denjenigen ab, die man mit Hilfe des Additivitätsgesetzes berechnet. Bei langsamer, durch Zugabe von Tropfen bewirkter Fällung bekommt man Dimensionen, die ziemlich nahe dem Additivitätsgesetz gehorchen.

7. Die Tatsache, daß die Schärfe der Linien bei langsamer Fällung am größten ist, deutet darauf hin, daß die Größe der gebildeten Kristallindividuen mit abnehmender Fällungsgeschwindigkeit zunimmt. Die Dimensionsschwankungen erklären sich dann auf natürliche Weise durch die Änderung der Partikelgröße. Bei abnehmender Größe werden die an der Oberfläche sitzenden nicht kompensierten Atome eine deformierende Wirkung ausüben. Je kleiner die Partikeln sind, desto größer ist die Abweichung vom Additivitätsgesetz. Das Additivitätsgesetz drückt also die Dimensionen aus, denen die Mischkristallgitter bei großen Kristallindividuen zustreben. Die Abweichung von diesem Gesetz wäre also in diesem Falle als ein störender Einfluß der Oberflächenatome anzusehen.

Bei der Ausführung dieser Untersuchungen hat mir Herr S. Stensholt in vorzüglicher Weise geholfen, und ich möchte ihm hierdurch meinen besten Dank aussprechen.

Oslo, Physikalisches Institut.

Das Zinnbogenspektrum nach seiner magnetischen Zerlegung.

Von E. Back in Tübingen.

Mit 1 Abbildung. (Eingegangen am 4. April 1927.)

Die empirische Bestimmung der Termaufspaltungsfaktoren g und inneren Quantenzahlen j ermöglicht, die Grundglieder der p-, s- und d-Terme dem Hundschen Schema eindeutig zuzuordnen.

Von den Spektren der Kohlenstoffgruppe, deren Struktur durch das Zusammenwirken zweier äußerer, im Grundzustand in p-Bahnen gebundener Elektronen bestimmt wird, ist das Zinnspektrum weniger weitgehend analysiert als das ihm homologe Bleispektrum. Eine Zusammenfassung und Analyse des empirischen Materials gibt H. Sponer[1]. R. V. Zumstein[2]) fügt neue Messungen im Emissions- und Absorptionsspektrum hinzu sowie dadurch bedingte Ergänzungen und Abänderungen des Wellenzahlenschemas von Sponer. Die theoretischen Grundlagen und zum Teil weit ins einzelne gehende Voraussagen über die Termstruktur dieser Spektra sind von Pauli[3]), Goudsmit[4]) Heisenberg[5]) und Hund[6]) gegeben worden. S. Goudsmit und Verfasser[7]) schließen unter Zuhilfenahme des Ergebnisses der Zeemananalyse die Beobachtungen an das von Hund vom theoretischen Standpunkt entwickelte Termstrukturschema an; daran knüpft unmittelbar das folgende an, insbesondere werden die experimentellen Unterlagen der Zeemananalyse nachgeliefert, deren Ergebnisse zum Teil in der genannten Arbeit schon verwertet sind. In allerjüngster Zeit hat N. K. Sur[8]) auf anderem Wege die Beobachtungen im Sinne des Hundschen Termschemas ge-

[1]) ZS. f. Phys. **32**, 19 ff., 1925 und insbesondere Tabelle 2, welche das Wellenzahlenschema mit allen Kombinationsbeziehungen enthält. Ebenda vollständiges Literaturverzeichnis, worauf Bezug genommen wird.

[2]) Phys. Rev. **27**, 150 ff., 1926.

[3]) ZS. f. Phys. **31**, 765, 1925.

[4]) Ebenda **32**, 794, 1925.

[5]) Ebenda **32**, 841, 1925.

[6]) Ebenda **33**, 345 und **34**, 296, 1925, sowie die zusammenfassende Darstellung: „Linienspektren und periodisches System der Elemente", insbesondere § 31, 40 und Abb. 34. Berlin, J. Springer, 1927.

[7]) S. Goudsmit und E. Back, ZS. f. Phys. **40**, 530, 1926; diese Schlüsse haben inzwischen Bestätigung gefunden durch McLennans und McLays Ordnung des Ge-Spektrums (Trans. Roy. Soc. Canada **20**, 355 ff., 1926.

[8]) ZS. f. Phys. **41**, 791, 1927.



deutet. Diese Deutung stimmt, wie im folgenden gezeigt wird, zwar weitgehend mit der aus der Zeemananalyse gewonnenen überein, doch führt die Zeemananalyse mehrfach zu entscheidend abweichenden Ergebnissen.

Die Kenntnis des Zeemaneffekts dieser Spektra ist noch unvollkommen. Bei Blei[1]) sind für 13 Terme des Bogenspektrums die Termaufspaltungsfaktoren g und ihre j-Werte bekannt. Für Zinn werden im folgenden von 20 Termen des Bogenspektrums die j und g angegeben. Damit läßt sich die Zuordnung dieser Terme zum Hundschen Schema eindeutig ausführen; sie erweisen sich überwiegend als die Grundglieder $2\,p_1$, $2\,s_1$, $3\,d_1$.

Tabelle 1 enthält eine Zusammenstellung der Grundglieder der s-, p- und d-Folgen, welche theoretisch zu erwarten sind.

Tabelle 1.
Die Terme $2\,p$, $2\,s$, $3\,d$ des Zinnspektrums nach der Theorie von Hund.

n_k \ j	0	1	2	3	4	
$2\,s$	${}^3P_0$, $g = \frac{0}{0}$	${}^1P_1$, $g = \frac{1}{2}$	${}^3P_2$, $g = \frac{3}{2}$			
		${}^3P_1$ $\frac{3}{2}$				
$\Sigma g =$	$\frac{0}{0} : 1$	$\frac{5}{2} : 2$	$\frac{3}{2} : 1$			
$2\,p$	${}^1S_0$ $\frac{0}{0}$	${}^3P_1$ $\frac{3}{2}$	${}^3P_2$ $\frac{3}{2}$			Grundterme
	${}^3P_0$ $\frac{0}{0}$		${}^1D_2$ 1			
$\Sigma g =$	$\frac{0}{0} : 2$	$\frac{3}{2} : 1$	$\frac{5}{2} : 2$			
$3\,d$	${}^3P_0$ $\frac{0}{0}$	${}^1P_1$ 1	${}^1D_2$ 1	${}^1F_3$ 1	${}^3F_4$ $\frac{5}{4}$	
		${}^3P_1$ $\frac{3}{2}$	${}^3P_2$ $\frac{3}{2}$	${}^3D_3$ $\frac{4}{3}$		
		${}^3D_1$ $\frac{1}{2}$	${}^3D_2$ $\frac{7}{6}$	${}^3F_3$ $\frac{13}{12}$		
			${}^3F_2$ $\frac{2}{3}$			
$\Sigma g =$	$\frac{0}{0} : 1$	$3 : 3$	$\frac{13}{3} : 4$	$\frac{41}{12} : 3$	$\frac{5}{4} : 1$	

Man erhält Tabelle 1 durch Zusammensetzung der Quantenvektoren $s_1\,s_2\,l_1\,l_2$ (Impulsquantenzahlen der Eigenrotation und der Bahn für jedes der beiden Elektronen in Einheiten $h/2\,\pi$) nach dem Schema von Russell und Saunders (normale Multipletts): $\{(s_1\,s_2)\,(l_1\,l_2)\} = (s\,l) = j$. Die Termaufspaltungsfaktoren g in Tabelle 1 sind diejenigen, welche dieses Koppelungsschema liefert (Landés g-Formel). In den Spektren, welche durch Wechselwirkung mehrerer Elektronen zustande kommen (nicht normale Multipletts), folgen bekanntlich die g-Werte Landés g-Formel

[1]) E. Back, ZS. f. Phys. **37**, 193, 1926. Daselbst auch die Literatur. Diese Angaben gelten auch für das Zinnspektrum.

nicht, wohl aber bleiben auch da die in Tabelle 1 für jedes Paar von j und l gebildeten g-Summen erhalten; sie sind der Schlüssel zur Termordnung[1]). Grundterme sind bekanntlich die fünf Terme $2p$ in der Reihenfolge $^3P_0\,^3P_1\,^3P_2\,^1D_2\,^1S_0$ (tiefster Term ist $^3P_0$). Bei Blei sind die Termgrößen bekannt, bei Zinn nicht hinreichend sicher, wir geben deswegen die Termgrößen in relativem Maß (tiefster Term $^3P_0$ mit $\nu = 0$ bezeichnet, die höheren mit wachsenden positiven Zahlen).

Sollen die g-Summen als Ordnungsprinzip für das empirische Termschema anwendbar sein, so müssen die beobachteten g-Werte auf etwa $^1/_2$ % genau bekannt sein. Die Beschaffung einer hinreichenden Zahl gut meßbarer Linienaufspaltungen ist nun bei Zinn schwierig, weil dieses Spektrum in dem für Zeemaneffektmessungen günstigen Gebiet von 3000 bis 7000 Å nur wenig Linien hat. Man ist deswegen fast ganz auf den Bereich von 2000 bis 3000 Å beschränkt, was die Benutzung nur hoher Ordnungen und damit extrem große Belichtungsdauern nötig macht. Diese wurden mühelos mittels einer selbsttätigen Elektrodenverschiebung erreicht, welche an der vom Verfasser schon früher benutzten Vakuumlichtquelle angebracht war. Das Elektrodenmaterial (reines Zinn mit 5 % Antimon versetzt, um das Material zähflüssig zu machen und sein Abtropfen zu vermeiden) wird auf 6 cm lange gelochte Messingstreifen aufgeschmolzen, ein solcher Streifen wird im Laufe von vier Stunden an den einen Magnetpol selbsttätig vorbeigerückt (mittels Zahngetriebe, welches von einem Elektromagneten betätigt wird, den eine Uhr jede Minute einmal ein- und ausschaltet), während die Zündungen des Abreißbogens ununterbrochen erfolgen. Nach vier Stunden ist die Elektrode gegen eine frische auszuwechseln. Überwachung der Belichtung ist nicht nötig, die Linienschärfe steht hinter der bei kurzen Expositionen nicht zurück. Spektralapparat war das große Tübinger Konkavgitter, die Feldstärken betrugen $\sim$ 39 000 Gauß.

Die Messungsergebnisse (g- und j-Werte) sind in Tabelle 2 zusammengestellt[2]); Linien, deren Aufspaltung nicht klar erkennbar und meßbar war, sind darin nicht aufgenommen. Gewisse Messungen sind in Tab. 2 als „Präzisionsmessungen" hervorgehoben, ihr Fehler ist $< \pm 2$ ‰. Dazu sind Linien gewählt, die nach ihrer Lage im Spektrum, nach Art, Größe und Symmetrie ihres Zeemantypus besonders gut meßbar sind. Die aus ihnen abgeleiteten g-Werte sind als richtig angenommen und den übrigen

---

1) Vgl. S. 315 und Tabelle 4 und 5.

2) Auf die viel Raum erfordernde Wiedergabe der Zeemantypenmessungen, aus denen die g-Werte berechnet sind, ist verzichtet worden.

Tabelle 2. Zeemaneffekt der Zinnbogenlinien.

Intensitäten[1])	λ Å Intern. System	ν	g_1	j_1	g_2	j_2	
6	6844,2	14 606,9	Typus D_1 von Sn^+: $\pm \frac{(2)\ 4}{3}$				
8	6453,5	15 491,2	„ D_2 „ Sn^+: $\pm \frac{(1)\ 3\ 5}{3}$				
3	5631,69	17 751,8	1,385	1	$\frac{0}{0}$	0	Nur in I. Ordnung gemessen
15	4524,74	22 094,5	1,120	1	$\frac{0}{0}$	0	—
30	3801,03	26 301,2	1,376	1	1,050	2	Präzisionsmessung
5	3655,78	27 346,2	0,639	1	$\frac{0}{0}$	0	—
20	3330,60	30 016,0	1,502	2	1,052	2	—
100	3262,33	30 644,1	1,130	1	1,056	2	Nicht überall aufgelöst
3	3218,71	31 059,4	1,316	1	$\frac{0}{0}$	0	—
100	3175,05	31 486,5	1,462	2	1,380	1	Nur π-Komponenten ganz aufgelöst
5	3141,81	31 819,6	1,229	1	$\frac{0}{0}$	0	—
50	3034,12	32 948,9	1,501	1	$\frac{0}{0}$	0	Präzisionsmessung
8	3032,78	32 963,5	1,066	1	$\frac{0}{0}$	0	—
50	3009,14	33 222,4	1,381	1	1,514	1	—
10	2913,54	34 312,5	0,863	1	$\frac{0}{0}$	0	—
20	2863,32	34 914,3	1,380	1	$\frac{0}{0}$	0	Selbstumkehr
10	2850,61	35 069,9	1,051	2	0,864	2	—
30	2839,99	35 201,1	1,502	2	1,452	2	Präzisionsmessung
4	2813,58	35 531,5	1,055	2	1,141	2	—
3	2785,02	35 895,8	1,050	2	0,634	1	Präzisionsmessung
4	2779,81	35 963,1	1,051	2	1,166	3	—
10	2706,50	36 937,2	1,506	—	—	—	Triplett 3/2 a, j unbestimmt
3	2661,25	37 565,2	1,495	1	1,120	1	—
3	2594,43	38 532,6	1,050	2	0,932	2	—
5	2571,60	38 874,7	1,055	2	1,243	3	—
4	2546,54	39 257,2	1,124	1	$\frac{0}{0}$	0	—
5	2495,72	40 056,5	1,054	2	1,406	2	—
4	2483,40	40 255,2	1,457	2	0,865	2	—
7	2429,50	41 148,2	1,452	2	1,167	3	Präzisionsmessung
6	2421,70	41 280,9	1,024	—	—	—	Triplett 1,024 leicht diffus[2])
5	2354,84	42 452,7	1,504	1	1,121	2	—
4	2334,82	42 816,7	1,501	1	0,633	1	—
5	2317,22	43 141,9	1,250	1	$\frac{0}{0}$	0	—
4	2286,68	43 718,0	1,450	2	0,949	2	—
3	2268,92	44 060,2	1,450	2	1,250	3	Nur π-Komponenten aufgel.

[1]) Intensitäten nach Exner und Haschek. — [2]) Nach dem Intensitätsverlauf in den Außenkomponenten in Einklang mit $g_1 = 1{,}05\, j_1 = 2$, $g_2 \approx 1{,}0\, j_2 = 3$.

Messungen zugrunde gelegt. Dies Verfahren ist offenbar besser als gleichmäßige Mittelbildung über alle g-Bestimmungen desselben Terms aus verschiedenen Kombinationen [1]).

In Tabelle 3 sind die beobachteten g- und j-Werte in das von H. Sponer herrührende Wellenzahlenschema [2]) des Zinnspektrums eingetragen. Es ergibt sich daraus:

1. Eine völlig sichere Kontrolle der j-Werte des Wellenzahlenschemas. Dies ist erwünscht, weil der Aufstellung des Schemas von

---

[1]) Auch hier liegt die vom Verfasser früher wiederholt behandelte Frage nahe nach der „Rationalität“ der g-Werte, welche Landés g-Formel nicht folgen (Ann. d. Phys. **76**, 330, 1925; ZS. f. Phys. **37**, 208, 1926), das ist die Frage, ob sich die beobachteten g der Tabelle 2, ohne den Messungsergebnissen Zwang anzutun, als „einfach rationale“ Rungesche Brüche darstellen lassen (d. i. solche von nicht zu großem Nenner, der zugleich für jede Termart, also für alle Terme $2p$, oder für alle Terme $2s$ usf. Generalnenner ist). Diese Brüche müssen die g-Summen der Tabelle 1 natürlich exakt erfüllen. Die g der Tabelle 2, insbesondere die der Terme $2p$ und $2s$ (vgl. Tabelle 4 und 5) fordern nun in der Tat solche Spekulationen geradezu heraus. Es ist:

$$\mathrm{Sn},\ g_{\text{beob.}} \begin{cases} \left.\begin{array}{l} 2p\,^3P_1 = \frac{3}{2} = \frac{30}{20}, \\ 2p\,^3P_2 = 1{,}452 \approx \frac{29}{20} \\ 2p\,^1D_2 = 1{,}050 \approx \frac{21}{20} \end{array}\right\} \Sigma g = \frac{5}{2}, \\ \left.\begin{array}{l} 2s\,^3P_2 = \frac{3}{2} = \frac{12}{8}, \\ 2s\,^3P_1 = 1{,}376 \approx \frac{11}{8} \\ 2s\,^1P_1 = 1{,}123 \approx \frac{9}{8} \end{array}\right\} \Sigma g = \frac{3}{2}. \end{cases}$$

Die gleiche Frage zeigt sich nochmals in anderer Wendung bei den g-Werten der $3d_3$-Terme in Tabelle 6. Hier sind die beobachteten $g \approx 1, \approx \frac{5}{4}, \approx \frac{7}{6}$ mit der vorgeschriebenen $\Sigma g = \frac{41}{12}$. Es ist jedenfalls auffallend, daß hier alle drei g-Werte, die die rationale Summe bilden, einzeln für sich einfach rational sind. Ein gleichartiger Fall findet sich bei Neon, nämlich die $g_{\text{beob.}}$ der vier Terme $2p_1$ (vgl. Verfasser, Ann. d. Phys. **76**, 330, 1925), welche die g-Summe 5 bilden sollen. Auch hier ist jedes einzelne g einfach rational:

$$\mathrm{Ne}\ g_{\text{beob.}} \left.\begin{cases} 2p\,^3P_1 = 1{,}340 \approx \frac{4}{3} \\ 2p\,^1P_1 = 0{,}999 \approx 1 \\ 2p\,^3D_1 = 0{,}669 \approx \frac{2}{3} \\ 2p\,^3S_1 = 1{,}984 \approx 2 \end{cases}\right\} \Sigma g = 5.$$
$$\Sigma g_{\text{beob.}} = 4{,}992$$

Es wird dadurch schwer zu glauben, daß hier wirklich nur Zufälligkeiten vorliegen, was aber die Vorstellungen von diesen Übergangszuständen zwischen verschiedenen Koppelungsarten der Quantenvektoren wohl anzunehmen zwingen. Bei dem noch ganz spärlichen Beobachtungsmaterial an Zeemanaufspaltungen nicht normaler Multipletts ist es vielleicht doch nicht unberechtigt, solche Besonderheiten einstweilen zu bemerken.

[2]) H. Sponer, l. c. Tabelle 2.

Tabelle 3.
Wellenzahlenschema des Zinnbogenspektrums.

Grundterme	$2p\,^3P_0$	$2p\,^3P_1$	$2p\,^3P_2$	$2p\,^1D_2$	$2p\,^1S_0$	Relative Termgrößen	$\Delta\nu$	j nach Sponer	Termdeutung nach Sur	Zeemaneffekt (Verf.)		
										j	g	Termdeutung
j	0	1	2	2	0							
g	$\frac{0}{0}$	1,501	1,452	1,050	$\frac{0}{0}$							
	1692,0	*1735,9*	*5185,2*	*8549,6*								
	0	1692,0	3427,9	8613,1	17 162,7							
	—	32 948,9 (50)	—	—	—	34 641	*273*	—	$^3\overline{P}_0$	0	$\frac{0}{0}$	$2s\,^3P_0$ *u*
	34 914,3 (20)	33 224,4 (50)	31 486,5 (100)	26 301,2 (30)	17 751,7 (3)	34 914	*3715*	1	$^3\overline{P}_1$	1	1,376	$2s\,^3P_1$ *u*
	—	36 937,2 (10)	35 201,1 (30)	30 016,0 (20)	—	38 629	*628*	2	$^3\overline{P}_2$	2	1,502	$2s\,^3P_2$ *o*
	39 257,2 (1)	37 565,2 (3)	35 829,3 (1)	30 644,1 (100)	22 094,5 (15)	39 257	*4426*	1	$^1\overline{P}_1$	1	1,123	$2s\,^1P_1$ *o*
	—	41 990,7 (1)	40 255,2 (3)	35 069,9 (10)	—	43 683	*461*	2	$^3\overline{F}_2$	2	0,865	$3d\,^3D_2$ *u*
	—	42 452,7 (3)	40 716,8 (1)	35 531,5 (4)	—	44 144	*365*	2	$^1D_2$	2	1,131	$3d\,^3F_2$ *u*
	44 508,8 (4)	42 816,7 (3)	41 080,6 (1)	35 895,8 (3)	27 346,2 (5)	44 509	*65*	1	$^3D_1$	1	0,635	$3d\,^3D_1$ *u*
	—	—	41 148,2 (5)	35 963,1 (4)	—	44 576	*2570*	3	$^3F_3$	3	1,167	$3d\,^3F_3$ *u*
	—	45 454,8 (8)	43 718,0 (3)	38 532,6 (3)	—	47 146	*342*	2	$^3D_2$	2	0,941	$3d\,^1D_2$ *o*
	—	—	44 060,2 (3)	38 874,7 (5)	—	47 488	*733*	3	$^3D_3$	3	1,246	$3d\,^3D_3$ *o*
	48 226,1 (4)	46 526,3 (5)	44 794,9 (4)	39 608,7 (0)	31 059,4 (3)	48 221	*449*	1	$^1\overline{P}_1$	1	1,316	$3d\,^3P_1$ *o*
	[48 676,9 (3)[1]]	46 979,0 (1)[1])	45 242,9 (6)	40 056,5 (5)	—	48 670	*313*	1 oder 2	$^1\overline{F}_3$	2	1,406	$3d\,^3P_2$ *o*
	—	47 293,1 (4)	45 554,2 (6)	—	31 819,6 (5)	48 983	*911*	1	—	1	1,229	$3s\,^3P_1$ (?)
	—	—	46 467,3 (3)	41 280,9 (6)	—	49 894	*233*	—	—	3	1,00	$3d\,^1F_3$ *o*
	50 128,8 (2)	48 441,1 (3)	46 692,4 (2)	41 512,5 (4)	32 963,5 (8)	50 127	*1348*	1	$^3P_1$	1	1,066	$3d\,^1P_1$ *o*
	50 482,2 (1)	49 788,6 (2)	48 048,5 (3)	—	34 312,5 (10)	51 475		1	—	1	0,863	$4d\,^3D_1$ (?)

[1]) Vgl. die Bemerkung im Text S. 315. Zumstein gibt diese beiden Linien nicht, woraus Sur auf den Term $^1F_3$ schließt. [illegible] von 40 056,5 (2495,72 Å) entscheidet aber eindeutig für $j = 2$.

H. Sponer die Auswahlregel $\Delta j = 0$ oder ± 1 zugrunde gelegt ist, gelegentlich aber erlaubte Kombinationen ausfallen[1]), was die j-Bestimmung unsicher macht. Die aus dem Zeemaneffekt gewonnenen j-Werte stimmen durchgängig mit den Sponerschen überein, der für H. Sponer zweifelhafte Fall bei Term 48670[2]) wird durch den Zeemaneffekt eindeutig für $j = 2$ entschieden, gegen die Deutung $j = 3$ von Sur.

2. Die Einordnung der Terme von Tabelle 3 in das Schema von Hund[3]). Dazu sind die beobachteten g- und j-Werte so zusammenzufassen, daß sich die g-Summen der Tabelle 1 ergeben. Dies ist nur auf einerlei Weise möglich, die Zuordnung ist also soweit eindeutig, als die Termbezeichnungen der Tabelle 1, d. h. als das Vektorenkoppelungsschema von Russell-Saunders auf das Zinnspektrum noch näherungsweise angewandt werden kann. Wie weit dies der Fall ist, wurde früher gezeigt[4]).

a) Die Terme $2p$ (Grundterme). Tabelle 4 (obere Hälfte) ist eine Zusammenstellung der beobachteten und nach den vier verschiedenen Koppelungsschematen A, B, C, D für die Quantenvektoren $s_{1,2}\, l_{1,2}$ berechneten g-Werte[5]). Spalte A enthält die Terme und g-Werte der

---

[1]) Zum Beispiel die erlaubte Kombination des Termes 8613 mit 51475, ähnliches ist auch bei Blei und bei Neon bekannt.

[2]) Diese Linie 48676,9, welche nur sehr ungenau an die ihr von Sponer zugeteilte Stelle in Tabelle 3 paßt, gehört nicht hierher, weil der Zeemaneffekt von 2495 Å $j_x = j_y = 2$ ergibt, also kann der Term 48670 nicht mit $2p^3P_0$ kombinieren.

[3]) Es ist sehr erfreulich, daß, wie der Vergleich der beiden letzten Spalten von Tabelle 3 zeigt, die aus dem Zeemaneffekt hergeleitete Zuordnung so gut mit der von Sur aus der Sahaschen Sprungregel gewonnenen übereinstimmt; dies um so mehr, als die Ergebnisse unabhängig auf den beiden verschiedenen Wegen gefunden sind: ebenso wie Herr Sur offenbar keine Kenntnis von dem Aufsatz von S. Goudsmit und Verfasser hatte, in dem für die Grundglieder der p-, s- und der vier tiefst[illegible] Terme des Zinn- und Bleispektrums die Zuordnung zum Hundschen Sche[illegible] und der beobachteten g-Werte schon vollzogen ist (für Blei war sch[illegible] durch Gieseler und Grotrian diese Zuordnung durchgeführt, ZS. [illegible] 377, 19[illegible] ergab sich auch vor Kenntnis der eben erst erschien[illegible] n S[illegible] zwangläufig aus den g-Werten der [illegible] die Zuo[illegible] elle [illegible] eichungen zwischen der Zu[illegible] Sur [illegible] m [illegible] erden im folgenden diskutiert.

[4]) [illegible] oudsm[illegible] er, [illegible] 38.

[5]) [illegible] n der [illegible] er [illegible] schemata wird auf den Auf[illegible] udsm[illegible] er, [illegible] wiesen. Die vier Schemata si[illegible] A [illegible] ll u. Saunders-Schema), [illegible]

[illegible] nd 2 bei S. Goudsmit [illegible] o und u angedeutet,

Tabelle 1. Die beobachteten g-Werte von Zinn schließen sich so deutlich an die von Tabelle 1 (Schema A) an, daß kein Zweifel über die Zuordnung bleibt.

b) Die s-Terme. Auch hier ist die Zuordnung schon von Goudsmit und Verfasser nach den g-Werten gegeben worden[1]); sie folgt eindeutig aus den g-Werten in Tabelle 4 (untere Hälfte). Die Linie 3403 Å ($\nu = 32\,949$, vgl. Tabelle 2 und 3) ist als Zeemantriplett $\frac{3}{2}\,a$ der starken Bleilinie 3683 Å homolog, welche die Kombination $2\,s_0 - 2\,p_1$ ist[2]). Also kommt bei Zinn auch nach dem Zeemaneffekt die Linie 3403 Å der Ordnung bei Blei entsprechend an die Stelle des Wellenzahlenschemas (Tabelle 3), die ihr Sur zugewiesen hat; dadurch ist der Term $2\,s\,{}^3P_0$ bestimmt.

c) Die d-Terme. Hier weicht die Zuordnung nach dem Zeemaneffekt mehrfach von der durch Sur gegebenen ab. Auch hier sind die konstanten g-Summen der Tabelle 1 bestimmend, aber es begegnet eine zweifache Schwierigkeit, denn einmal sind von den 12 zu erwartenden d-Termen offenbar nicht alle in den Linien der Tabelle 2, welche auf Zeemaneffekt untersucht sind, enthalten, und ferner weichen die beobachteten g zum Teil so weit von den in Tabelle 1 berechneten (Schema A) ab, daß eindeutige Zuordnung nicht möglich scheint. Daß bei den d-Termen größere Abweichungen zwischen den $g_{\text{beob.}}$ und den $g_{\text{ber.}}$ (der Tabelle 1) auftreten als bei den $2\,p$- uns $2\,s$-Termen, ist verständlich; darin kommt zum Ausdruck, daß für überwiegend weitab vom Kern verlaufende Bahnen (große l) die gewöhnlich überwiegende Wechselwirkung des Leuchtelektrons mit dem erstgebundenen Elektron ($s_1\,s_2$) zurücktritt hinter der Wechselwirkung zwischen Eigenrotations- und Bahnimpuls des ersten Elektrons ($s_1\,l_1$). Dem ersten Grenzfall wird Schema A, dem zweiten B, C oder D gerecht[3]). Im vorangehenden Aufsatz[1]) wurde versucht, aus den Zeemaneffekten von Ne, Sn und Pb Schlüsse auf Art und Größe dieser Wechselwirkungen zu ziehen und festgestellt, daß für die tiefen Terme des Ne sehr nahe Schema A gültig ist, für Sn und noch mehr für Pb eine Annäherung an B, C und D statthat, daran erkennbar, daß die

---

welche der Terme in Spalte A nach der oberen bzw. unteren Seriengrenze mit zunehmendem n konvergieren (vgl. F. Hund, Linienspektren und periodisches System der Elemente, § 39 und Abb. 34). Hierauf, sowie auf den Vergleich mit Pb und die Schemata B, C, D wird erst auf S. 318 eingegangen.

[1]) l. c. Tabelle 1.

[2]) Verfasser, ZS. f. Phys. **37**, 204, 1926.

[3]) S. Goudsmit und Verf., l. c. 532 f., 536 f.

Tabelle 4.
Berechnete und beobachtete g-Werte der Terme $2p$ und $2s$.

		A		g beobachtet		B	C	D
				Sn	Pb			
$2p$	o	$^1S_0$ $g =$	$\frac{0}{0}$	$\frac{0}{0}$	$\frac{0}{0}$	$\frac{0}{0}$	$\frac{0}{0}$	$\frac{0}{0}$
	o	$^1D_2$	1	1,050	1,230	1,33	1,42	1,43
	o	$^3P_2$	$\frac{3}{2}$	1,452	1,269	1,17	1,08	1,07
	u	$^3P_1$	$\frac{3}{2}$	1,501	1,501	1,50	1,50	1,50
	u	$^3P_0$	$\frac{0}{0}$	$\frac{0}{0}$	$\frac{0}{0}$	$\frac{0}{0}$	$\frac{0}{0}$	$\frac{0}{0}$
	Σg		4	4,003	4,000	4,00	4,00	4,00
$2s$	o	$^1P_1$	1	1,123	1,131 [1])		1,17	
	o	$^3P_2$	$\frac{3}{2}$	1,502	1,496		1,50	
	u	$^3P_1$	$\frac{3}{2}$	1,376	1,349 [1])		1,33	
	u	$^3P_0$	$\frac{0}{0}$	$\frac{0}{0}$	$\frac{0}{0}$		$\frac{0}{0}$	
	Σg		4	4,001	3,976 [1])		4,00	

beobachteten g zwischen den g vom A einerseits und B, C, D andererseits liegen, Sn dem A, Pb den anderen Grenzfällen näher [2]). Auf diese Betrachtungen stützt sich die Zuordnung der d-Terme zum Hundschen Schema in Tabelle 5, die im übrigen wie Tabelle 4 angeordnet ist.

Es sind in Tabelle 5 die g derjenigen Zinnterme zusammengestellt, welche nicht schon durch Tabelle 4 als $2p$- und $2s$-Terme klassifiziert sind. Maßgebend für Auswahl und Zusammenstellung sind die g-Summen der Tabelle 1. Man sieht, daß in der Tat die g und j von Tabelle 2 so geordnet werden können, daß die Summenbedingung erfüllt ist; aber das ist allein für die Termzuordnung nicht hinreichend, denn es sind in jedem Fache j der Tabelle 5 die $g_{\text{beob.}}$ noch vertauschbar. Um diese Unbestimmtheit zu überwinden setzen wir fest: Die $g_{\text{beob.}}$ sollen unter Wahrung der vorgeschriebenen g-Summen so geordnet werden, daß sie in oder möglichst nahe an dem Intervall zwischen $g_{\text{ber.}}$ von A und $g_{\text{ber.}}$

---

[1]) Die unbefriedigende Σg von $2s$ bei Pb hat Verfasser veranlaßt, den einer Präzisionsmessung an der Linie 3639 Pb zugänglichen g-Wert von $^3P_1$ nachzuprüfen. Dabei ergab sich $g = 1{,}349$ (gegen früher l. c. 202 $g = 1{,}338$ als Mittelwert aus fünf verschiedenen Kombinationen von $^3P_1$); man sollte für g von $^1P_1$ danach 1,150 erwarten, jedoch ergab sich aus den Linien 3572, 2577, 2402, $g = 1{,}131$. Daher die 1 % zu kleine g-Summe.

[2]) Eine Bevorzugung eines der Grenzfälle B, C, D im Vergleich zueinander war nicht klar erkennbar. Die d-Terme des Sn und Pb dürften aber doch dazu führen, B gegenüber C und D als den angestrebten Grenzfall zu erkennen, wie sich aus dem Folgenden (S. 318 und 320 Anm. 2) ergibt.

Tabelle 5. Berechnete und beobachtete g-Werte der Terme $3d$.

Grenze	j	A		g beobachtet Sn	Pb	B	C	D
o	0	${}^3P_0\,g =$	$\frac{0}{0}$	—¹)	—	$\frac{0}{0}$	$\frac{0}{0}$	$\frac{0}{0}$
o	1	${}^1P_1$	1	1,066	—	1,067	0,917	0,833
o	1	${}^3P_1$	$\frac{3}{2}$	1,316	—	1,100	1,250	1,333
u	1	${}^3D_1$	$\frac{1}{2}$	0,635	0,864	0,833	0,833	0,833
		$\Sigma g =$	3	3,018	—	3,000	3,000	3,000
o	2	${}^1D_2$	1	0,941	—	1,067	1,027	0,978
o	2	${}^3P_2$	$\frac{3}{2}$	1,406	—	1,289	1,250	1,300
u	2	${}^3F_2$	$\frac{2}{3}$	1,131	1,247	1,211	1,055	1,300
u	2	${}^3D_2$	$\frac{7}{6}$	0,865	0,796	0,767	1,000	0,755
		$\Sigma g =$	$\frac{13}{3}$	4,342	—	4,333	4,333	4,333
o	3	${}^1F_3$	1	1,000	—	1,067	1,055	1,036
o	3	${}^3D_3$	$\frac{4}{3}$	1,246	—	1,239	1,250	1,270
u	3	${}^3F_3$	$\frac{13}{12}$	1,167	1,116	1,111	1,111	1,111
		$\Sigma g =$	$\frac{41}{12}$	3,413	—	3,417	3,417	3,417
o	4	${}^3F_4$	$\frac{5}{4}$	—¹)	—	1,250	1,250	1,250

von B liegen. Diese anscheinend willkürliche Vorschrift führt eindeutig zur Zuordnung von Tabelle 5 und damit zu einem bemerkenswerten Ergebnis: ganz zwangläufig werden damit die in Tabelle 3 auf die s-Terme folgenden vier nächsthöheren Terme ($\nu = 43\,683$, $44\,144$, $44\,509$, $44\,576$) der Reihe nach als ${}^3D_2$ ${}^3F_2$ ${}^3D_1$ ${}^3F_3$ klassifiziert, das sind aber gerade diejenigen, welche nach Hund zu der unteren Seriengrenze streben. Diese vier Terme sind durch ein großes Intervall ($\Delta\nu = 2570\,\mathrm{cm}^{-1}$, vgl. Tabelle 3) von den nächstfolgenden Termen getrennt, in denen wir, dem gleichen Ordnungsprinzip folgend, sechs von den acht zur oberen Grenze strebenden d-Termen einzeln aussondern können, wie in Tabelle 5 und 3 angegeben. Das Ergebnis der Zeemananalyse weicht also hier von der Surschen Zuordnung entscheidend ab, führt aber geradeswegs zu der Zuordnung, welche den von Hund theoretisch begründeten Erwartungen voll entspricht.

Ehe wir dies genauer verfolgen, sei bemerkt, daß die in Tabelle 5 angewandte Ordnungsvorschrift zwar nur durch den Erfolg gestützt wird,

¹) Nicht beobachtet.

aber sich ebenso bei den 2 s- und 2 p-Termen des Sn und Pb bewährt, wie aus Tabelle 4 und 3 abzulesen ist; z. B. liefert die Vorschrift eine solche Klassifikation der 2 s-Terme des Sn (und des Pb), daß den beiden

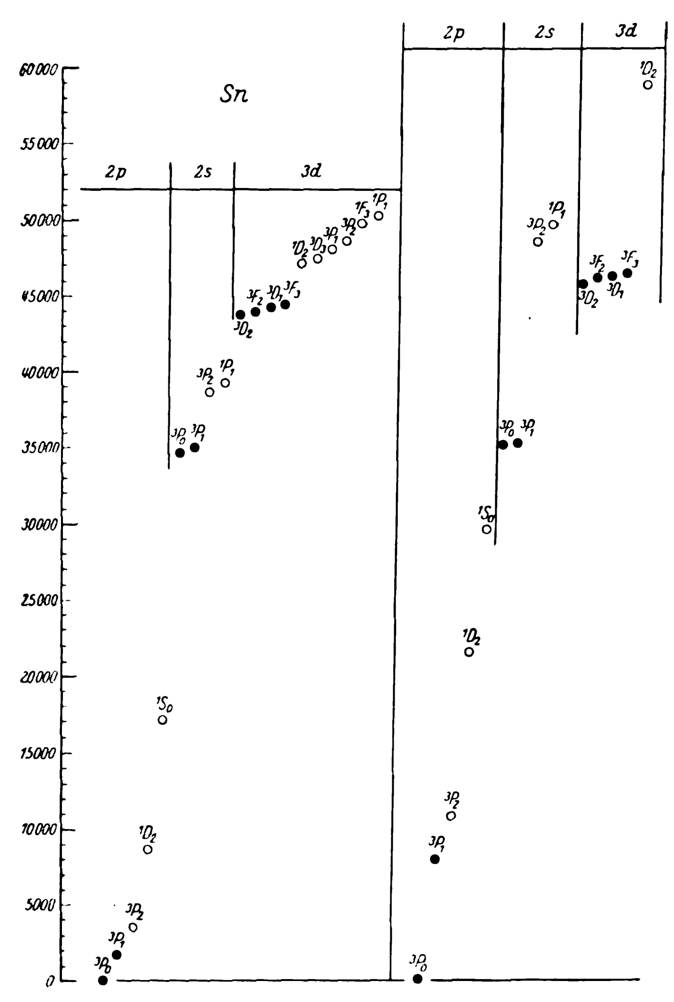


Fig. 1. Lage und Ordnung der Terme $2p$, $2s$, $3d$ bei Zinn und Blei.

Zeichenerklärung:

○ Terme, welche mit wachsendem n nach der oberen Seriengrenze konvergieren

● " " " " " " " unteren " "

tieferen zwangläufig die Symbole $^3P_0$ und $^3P_1$ zufallen, den beiden höheren die Symbole $^3P_2$ und $^3P_1$; von diesen gehen aber die ersten nach Hund zur unteren, die anderen zur oberen Seriengrenze, wie dies

Tabelle 5. Berechnete und beobachtete g-Werte der Terme $3d$.

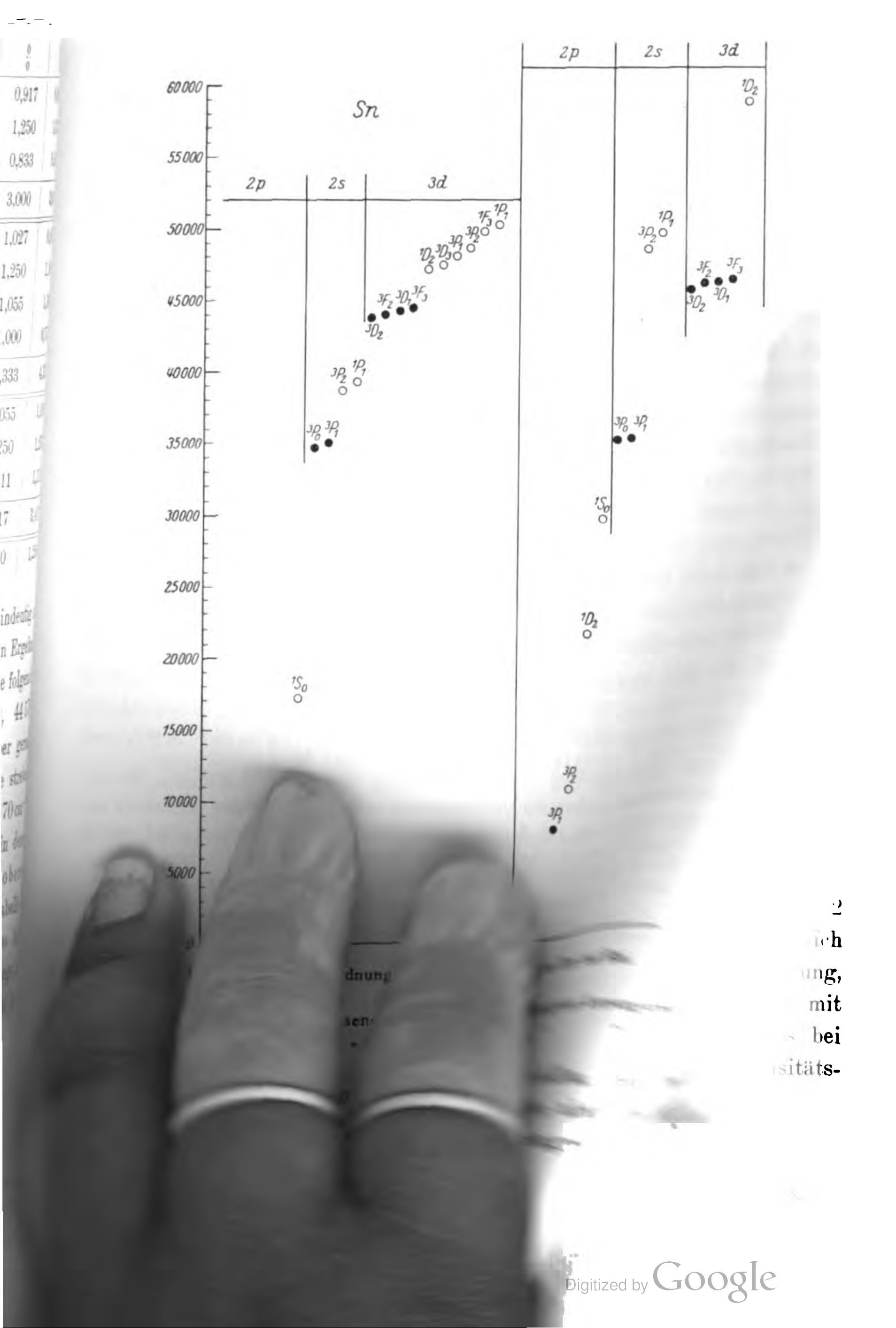
Grenze	j	A		g beobachtet		B	C	D
				Sn	Pb			
o	0	$^3P_0\,g =$	$\frac{0}{0}$	—[1]	—	$\frac{0}{0}$	$\frac{0}{0}$	$\frac{0}{0}$
o	1	$^1P_1$	1	1,066	—	1,067	0,917	0,833
o		$^3P_1$	$\frac{3}{2}$	1,316	—	1,100	1,250	1,333
u		$^3D_1$	$\frac{1}{2}$	0,635	0,864	0,833	0,833	0,833
		$\Sigma g =$	3	3,018	—	3,000	3,000	3,000
o	2	$^1D_2$	1	0,941	—	1,067	1,027	0,978
o		$^3P_2$	$\frac{3}{2}$	1,406	—	1,289	1,250	1,300
u		$^3F_2$	$\frac{2}{3}$	1,131	1,247	1,211	1,055	1,300
u		$^3D_2$	$\frac{7}{6}$	0,865	0,796	0,767	1,000	0,755
		$\Sigma g =$	$\frac{13}{3}$	4,342	—	4,333	4,333	4,333
o	3	$^1F_3$	1	1,000	—	1,067	1,055	1,036
o		$^3D_3$	$\frac{4}{3}$	1,246	—	1,239	1,250	1,270
u		$^3F_3$	$\frac{13}{12}$	1,167	1,116	1,111	1,111	1,111
		$\Sigma g =$	$\frac{41}{12}$	3,413	—	3,417	3,417	3,417
o	4	$^3F_4$	$\frac{5}{4}$	—[1]	—	1,250	1,250	1,250

von B liegen. Diese anscheinend willkürliche Vorschrift führt eindeutig zur Zuordnung von Tabelle 5 und damit zu einem bemerkenswerten Ergebnis: ganz zwangläufig werden damit die in Tabelle 3 auf die s-Terme folgenden vier nächsthöheren Terme ($\nu = 43\,683$, $44\,144$, $44\,509$, $44\,576$) der Reihe nach als $^3D_2$ $^3F_2$ $^3D_1$ $^3F_3$ klassifiziert, das sind aber gerade diejenigen, welche nach Hund zu der unteren Seriengrenze streben. Diese vier Terme sind durch ein großes Intervall ($\Delta\nu = 2570\,\mathrm{cm}^{-1}$, vgl. Tabelle 3) von den nächstfolgenden Termen getrennt, in denen wir, dem gleichen Ordnungsprinzip folgend, sechs von den acht zur oberen Grenze strebenden d-Termen einzeln aussondern können, wie in Tabelle 5 und 3 angegeben. Das Ergebnis der Zeemananalyse weicht also hier von der Surschen Zuordnung entscheidend ab, führt aber geradeswegs der Zuordnung, welche den von Hund theoretisch [illegible] wartungen voll entspricht.

Ehe wir dies genauer verfolgen, sei bemerkt, daß [illegible] angewandte Ordnungsvorschrift zwar nur durch den Erf[illegible]

[1] Nicht beobachtet.

aber sich ebenso bei den 2 s- und 2 p-Termen des Sn und Pb bewährt, wie aus Tabelle 4 und 3 abzulesen ist; z. B. liefert die Vorschrift eine solche Klassifikation der 2 s-Terme des Sn (und des Pb), daß den beiden



in der Tat die Lage der Terme klar anzeigt. Eine besonders scharfe Prüfung für unsere Ordnungsvorschrift ist u. a. die Zuordnung des Bleiterms mit $g = 0{,}864$, $j = 1$ in Tabelle 6: Wollten wir die Schemata C und D als gleichberechtigt mit B ansehen, so würde sich $g = 0{,}864$ am besten in die Zeile $^1P_1$ einschmiegen; unsere Vorschrift verweist ihn eindeutig in die Zeile $^3D_1$. Als $^3D_1$ ist er aber nach Hund als „zur unteren Seriengrenze konvergierend" klassifiziert, was allein mit der Lage[1]) des Terms vereinbar[2]) ist!

Deutlicher als Tabelle 3 zeigt die Fig. 1, wie schon bei den Termen $2p$, $2s$, $3d$ des Zinns klar die Scheidung in die zwei Zustände des Ions $j = \frac{3}{2}$ und $j = \frac{1}{2}$ zum Vorschein kommt. Bei Blei ist die Dublettaufspaltung des Ions so groß, daß die zur oberen Grenze zugeordneten s-Terme schon über die zur unteren zugeordneten d-Terme übergreifen. Die durch Zeemananalyse teils bestätigte, teils erst gelieferte Termordnung des Zinns steht, wie die Figur leicht erkennen läßt, jedenfalls in bestem Einklang sowohl mit der schon gesicherten Termordnung des dem Zinn homologen Bleies[3]) als auch mit den theoretischen Vorstellungen über den Bau dieser Spektra.

Verfasser hatte sich bei der experimentellen Untersuchung namhafter Unterstützung durch die Helmholtzgesellschaft zu erfreuen, wofür er seinen Dank angelegentlichst zum Ausdruck bringt. Herrn Gerlach dankt er herzlichst für die Überlassung aller erforderlichen Hilfsmittel. Herrn S. Goudsmit ist er für vielfältige Anregungen besonders verpflichtet.

Tübingen, Physikalisches Institut, im März 1927.

---

[1]) Die zur oberen Grenze strebenden d-Terme liegen viel höher, vgl. H. Gieseler und W. Grotrian, ZS. f. Phys. **39**, 380, 1926.

[2]) In der bei Zinn und Blei im Bereiche unseres Beobachtungsmaterials durchgehenden Bewährung unserer Ordnungsvorschrift, welche unter Ausschluß der Schemata C und D sich nur auf A und B gründet (Berücksichtigung von C und D führt offensichtlich nicht zu einer einfachen Zuordnungsvorschrift), erblicken wir die Begründung für die S. 317, Anm. 2 ausgesprochene Vermutung, daß B, aber nicht C oder D, der angestrebte Grenzfall ist.

[3]) H. Gieseler und W. Grotrian, ZS. f. Phys. **34**, 374, 1925; **39**, 377, 1926, insbesondere Fig. 1 ebenda.

Feinstrukturen und Termordnung des Wismutspektrums.

Von **S. Goudsmit** und **E. Back** in Tübingen.

Mit 3 Abbildungen. (Eingegangen am 8. April 1927.)

Aus den Hyperfeinstrukturen von Wismutlinien kann man eine Anzahl von Termaufspaltungen ableiten, diese bilden eine schöne Bestätigung der Thorsenschen Termordnung des Bi. An die empirisch bestimmten Termaufspaltungen werden einige theoretische Betrachtungen über den wahrscheinlichen Ursprung dieser Feinstrukturen und ihre Quantenzahlen geknüpft.

Von vielen Linien des Wismutbogenspektrums ist bekannt, daß sie Hyperfeinstruktur besitzen. Es scheint, daß dies eine Eigentümlichkeit aller Bi-Linien ist, wenngleich noch nicht für alle Feinstrukturbeobachtungen vorliegen. Zum Teil bestehen die Feinstrukturen aus zahlreichen Komponenten; eine Folge davon ist, daß die Zeemaneffekte des Bi äußerst verwickelt sind und ganz neuartige Typen[1]) aufweisen, welche vorläufig noch nicht geeignet sind, die Termanordnung des Bi-Spektrums mit ihrer Hilfe zu bestimmen oder zu stützen. Es lag nun nahe, in diesem Fall die natürlichen Linienaufspaltungen an Stelle der Zeemaneffekte zur Analyse des Bi-Spektrums zu Hilfe zu nehmen.

Das notwendige Beobachtungsmaterial wurde teils aus Aufnahmen des Bi-Bogens (im Vakuum) entnommen, die wir mit dem großen Rowlandschen Konkavgitter des Tübinger Instituts gemacht haben, teils benutzten wir die von Nagaoka und seinen Schülern veröffentlichten Beobachtungen[2]), welche mit einer Interferenzmethode (gekreuzte Lummer-Gehrcke-Platten aus Quarz) gewonnen sind. Die Auflösung übertrifft die des Gitters, aber in der Wiedergabe der Komponentenanzahl — man findet nicht selten mit Interferenzmethoden mehr Komponenten, als in Wahrheit vorhanden sind — und des Intensitätsverlaufs ist das Gitter zuverlässiger. Erst bei Wellenlängen unterhalb etwa 3000 Å reichte, wie Tabelle 3 zeigt, das Gitter nicht mehr aus. Wir sind deswegen meist von unseren Gitteraufnahmen ausgegangen, haben aber vielfach die Zahlenwerte der $\Delta\lambda$ von Nagaoka ausgiebig benutzt.

Für drei Linien des Bi-Spektrums ist schon früher der Versuch gemacht worden, aus der Linienfeinstruktur die zugrunde liegende Term-

[1]) Vgl. E. Back und A. Landé, Zeemaneffekt und Multiplettstruktur, Taf. II, Fig. 32, 33, 34. Berlin, Springer, 1925.

[2]) H. Nagaoka und T. Mishima, Fine Structure of Bismuth Lines Proc. Imp. Acad. **2**, 249 ff., 1926, Nr. 6. Daselbst auch die frühere Literatur.



aufspaltung abzuleiten. Joos[1]) hat als erster die Termaufspaltung der Bi-Linie 4722 Å richtig angegeben. Auch Ruark und Chenault[2]) haben für dieselbe Linie eine Termanalyse zu geben versucht, jedoch benutzten sie unrichtiges Beobachtungsmaterial, so daß ihr Ergebnis hinsichtlich 4722 Å fehlerhaft sein mußte; bei den Linien 4308 und 4121 Å haben sie dagegen die richtige Termaufspaltung gefunden.

Die genannten Untersuchungen betreffen die Feinstruktur der Bi-Linien. In neuester Zeit ist von Thorsen[3]) eine Termordnung für das Bi-Spektrum angegeben worden, worin die Feinstrukturen nicht berücksichtigt sind[4]). Thorsens Arbeit ist sehr bewundernswert, weil sie sich nur auf die konstanten Wellenzahlendifferenzen der Bi-Linien stützt, deren Wellenlängen aber wegen Nichtberücksichtigung der Feinstruktur nur ungenau sein können. Weil überdies die Thorsensche Termanordnung sich nicht sicher den theoretischen Erwartungen von Hund[5]) hat anschließen lassen, so könnte das Thorsensche Termschema als ziemlich unsicher erscheinen. Wir werden aber sehen, daß es vollständig durch die im folgenden gegebenen Feinstrukturanalysen bestätigt wird, und zwar in genau gleichartiger Weise, wie dies bei anderen Spektren durch den Zeemaneffekt geschieht. In Tabelle 1 ist die Termanordnung von Thorsen wiedergegeben[6]).

Wir beginnen mit der Feinstruktur der Linie 3596 Å, d. i. nach Tabelle 1 die Kombination $p_4 - 4\,d''$. In Tabelle 2 sind die λ und ν sowie die geschätzten Intensitäten der Feinstrukturkomponenten angegeben und zwar sowohl nach den Beobachtungen von Nagaoka und

---

[1]) Phys. ZS. **26**, 380 ff., 1925. Versehentlich ist hier die Termaufspaltung mit einem $p\,d$-Triplett verglichen.

[2]) Phil. Mag. **50**, 950 f, 1925.

[3]) ZS. f. Phys. **40**, 642, 1926.

[4]) Nur bei dem Term p_4 unserer Tabelle 1 hat Thorsen berücksichtigt, daß er doppelt ist. Unser Dubletterm p_4 entspricht also seinen zwei Termen p_4 und p_5.

[5]) ZS. f. Phys. **33**, 356, 1925. Ebenda **34**, 296 ff., 1925, ferner: „Linienspektren und Period. System der Elemente“, § 40. Berlin, Springer, 1927.

[6]) l. c. Tabelle 4 und 5. Die Bezeichnungen in unserer Tabelle 1 sind dieselben wie bei Thorsen, jedoch sind die Wellenzahlen fortgelassen und die Wellenlängen nur bis auf 0,1 Å angegeben, weil bei Nichtberücksichtigung der Feinstrukturen genauere Angabe zwecklos ist. Die Intensitäten sind für $\lambda < 10^4$ Å nach Exner und Haschek, für $\lambda > 10^4$ Å nach Randall (Kayser, Handb. d. Spektrosk. VII, 1, S. 106 f.) angegeben (fast durchgängig in Übereinstimmung mit Thorsens Tabellen). Die Intensitäten der $\lambda > 10^4$ Å sind Galvanometerausschläge und also nur unter sich vergleichbar.

Tabelle 1. Termordnung nach Thorsen[1]).

		p_7 17 614	p_6 25 576	p_4 37 081	p_3 43 304	p_2 47 321	p_1 58 741
2 s	26 153	11 711,1 (100)				4722,5 (10)	3067,7 (10)
3 s	11 369		7036,1 (2)	3888,2 (3)		2780,5 (7)	2110,3 (6)
4 s	6 487			3267,7 (1)		2448,1 (4)	1913,6 (2)
5 s	4 190					2317,7 (3)	1832,3 (1)
6 s	2 926					2251,7 (2)	
3 d'	14 829			4493,0 (2)	3510,9 (4)	3076,6 (2)	2276,6 (8)
3 d''	13 924		8579,7 (1)			2993,3 (8)	2230,6 (10)
3 d'''	13 876		8544,5 (2)	4308,3 (4)	3397,2 (4)	2989,0 (8)	2228,2 (8)
3 d''''	12 826		7840,3 (2)	4121,8 (6)		2898,0 (10)	
4 d'	10 252				3024,6 (8)	2696,7 (5)	2061,7 (7)
4 d''	9 280	11 994,5 (13)	6134,8 (6)	3596,1 (4)	2938,3 (10)	2627,9 (8)	2021,0 (5)
4 d'''	7 723	10 106,1 (20)	5559,4 (3)	3405,2 (3)	2809,6 (8)	2524,5 (8)	1959,9 (3)
4 d''''	7 584	11 073,2 ??			2798,6 (4)	2515,6 (6)	1954,5 (3)
5 d'	4 864	7 838,7 (3)			2600,6 (2)	2354,5 (4)	1855,9 (1)
5 d''	4 765				2594,0 (2)	2349,1 (3)	1852,3 (2)

Mishima[2]) als auch nach unseren Beobachtungen mit dem Tübinger Gitter; man erkennt die sehr gute Übereinstimmung. Fig. 1a gibt eine schematische Darstellung des Liniengebildes von 3596 Å einschließlich des Intensitätsverlaufs.

Tabelle 2. Feinstruktur von 3596 Å.

N. und M.		Verff.		
λ Å	Int.	λ	Int.	ν
3596,2581	3	$3596,256_0$	1	27 798,794
6,1956	6	$6,195_0$	6	9,266
6,1220	10	$6,122_0$	10	9,829
6,0621	7	$6,062_5$	4	800,290
6,0130	8	$6,013_5$	5	0,669
5,9515	6	$5,952_0$	2	1,144

Offenbar liegt in 3596 Å eine Kombination zwischen einem vierfachen und einem doppelten Term vor, entsprechend dem Schema von Fig. 1b[3]). Ordnet man dem doppelten Term die Quantenzahlen 3 und 2 zu, so erhält der vierfache Term die Quantenzahlen 4, 3, 2, 1. Natürlich sind diese Zahlen nur bis auf eine Konstante sicher, und auch die Richtung, in der sie anwachsen, ist willkürlich gewählt, und zwar so, daß mit wachsender Termaufspaltung die Quantenzahlen zunehmen, wie es bei den normalen Multipletts der Fall ist. Ganz neuartig ist der Intensitäts-

[1]) Vgl. S. 332, Anm. 2.
[2]) l. c. Tabelle S. 250.
[3]) Die Quantenzahl z wird S. 333 erklärt.




verlauf: bei der schwächsten der drei kurzwelligen Komponenten springt die Quantenzahl um 1 nach unten, bei der schwächsten der drei langwelligen Komponenten um 1 hinauf. Ähnliches werden wir auch bei den anderen Feinstrukturen finden.

Nach dem Termschema von Tabelle 1 soll die Linie 4122 Å den Term p_4 mit 3596 Å gemeinsam haben. 4122 Å zeigt als Feinstruktur vier Komponenten in zwei gleichgroßen Liniendubletts angeordnet (Fig. 2a), ist also offenbar eine Kombination zwischen zwei Termdubletts

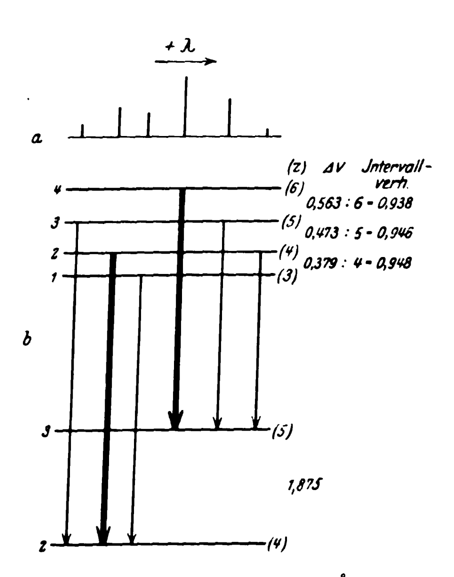


Fig. 1a, b. Feinstruktur von 3596 Å.
a) Struktur der Linie.
b) Termschema der Feinstruktur.

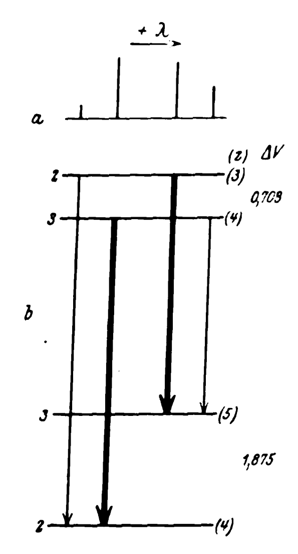


Fig. 2a, b. Feinstruktur von 4122 Å.
a) Struktur der Linie.
b) Termschema der Feinstruktur.

(Fig. 2b); das eine dieser Termdubletts hat die gleiche Aufspaltung $\Delta \nu = 1{,}875\,\mathrm{cm}^{-1}$ wie bei 3596 Å, demnach ist $\Delta \nu = 1{,}875$ die Aufspaltung des Terms p_4. Die Quantenzahlen des Terms $3\,d''''$ in Fig. 2b sind in Übereinstimmung mit anderen Kombinationen desselben Terms gewählt worden. Auch hier zeigt der Intensitätsverlauf wieder denselben merkwürdigen Unterschied gegenüber den Intensitäten gewöhnlicher Multipletts.

In gleicher Weise verfahrend, kann man für eine größere Anzahl von Termen die Aufspaltungen bestimmen. Fig. 3 gibt die Schemata dieser Termaufspaltungen wieder mit Angabe der Intervalle und Intervallverhältnisse.

Tabelle 3 enthält die Linien, für welche die Feinstruktur und Termaufspaltung bestimmt werden konnte. Die Beobachtungen in Tabelle 3 sind die Grundlagen für die Fig. 3 und für alle Schlüsse, welche aus den Termaufspaltungen gezogen werden.

Tabelle 3.

Liste der gemessenen Feinstrukturen.

(Die stärkste Komponente in jeder Linie mit Feinstruktur ist willkürlich mit der Intensität 10 bezeichnet; wo Messungen verschiedener Beobachter verglichen werden, sind die λ der stärksten Komponenten gleichgesetzt.

1. 4722,5 Å. $2s-p_2$. Sechs Komponenten in zwei entgegengesetzt verlaufenden Tripletts angeordnet (Bild einer Gitteraufnahme in Back-Landé „Zeemaneffekt und Multiplettstruktur", Tafel II, Fig. 33. Berlin, Springer, 1925. Ältere Messungen: Kayser, Handb. VII, 1, S. 112).

Gittermessung der Verfasser.

Int.	λ	ν
8	4 722,6520	21 168,640
7	2,6180	68,792
4	2,5740	68,989
1	2,4330	69,621
8	2,3890	69,819
10	2,3325	70,074

Termschema.

	p_2						
$2s$	21 170,074	*0,255*	69,819	*0,198*	69,621		
			0,830		*0,829*		
			68,989	*0,197*	68,792	*0,152*	68,640

Diese Linie gibt die genauesten Aufspaltungswerte $\Delta\nu$ für die Terme p_2 und $2s$.

2. 4493,0 Å. $3d'-p_4$. Dublett $\Delta\lambda = 0,365$ Å, $\Delta\nu = 1,807\ \text{cm}^{-1}$. (Messung von Offermann, Kayser, l. c. 107.) Hinreichend in Übereinstimmung mit $\Delta\nu = 1,875$ von p_4 (vgl. 4122 Å).

3. 4308,3 Å. p_4-3d'''. Nur doppelt gemessen.

	Int. [1]	$\Delta\lambda$	$\Delta\nu$
Verfasser	(10) (7)	0,356 Å	1,916 cm⁻¹
Offermann [2]. .	(4) (4)	0,359 Å	1,935 "

Die Abweichung gegen $\Delta\nu = 1,875$ von p_4 kann von der unaufgelösten Feinstruktur von $3d'''$ herrühren.

[1]) Die obere Ziffer (10) entspricht dem größeren λ des Liniendubletts.
[2]) Kayser, l. c. S. 106 ff.

4. 4121,8 Å. $p_4 - 3\,d''''$. Vier Komponenten (vgl. Fig. 2 und die Figur in Back-Landé, l. c., Tafel II, Bild 32). Ausgangslinie für die Termaufspaltung von p_4 und $3\,d''''$.

Messung der Verfasser.

Int.	λ Å	ν
(5)	4122,021	24 253,138
(9,5)	1,898	3,849
(10)	1,700	5,015
(2)	1,581	5,721

Termschema.

	p_4		
$3\,d''''$	24 255,721	*1,872*	3,849
	0,706		*0,711*
	5,015	*1,877*	3,138

Der Mittelwert für die Termaufspaltung von p_4 ist somit $\Delta\nu = 1{,}875\,\text{cm}^{-1}$.

5. 3888,2 Å. $p_4 - 3\,s$. Nur als Liniendublett beobachtet (unscharf).

	Int. [1]	$\Delta\lambda$	$\Delta\nu$
Verfasser	(10) (6)	0,292 Å	1,933 cm⁻¹
Offermann [2]) . .	(2) (2)	0,289 „	1,914 „

Erwartet werden vier Komponenten der $\Delta\nu$-Abstände 0,20, 1,67, 0,20, äußere Komponenten am stärksten. Dies ist in guter Übereinstimmung mit der Beobachtung.

6. 3596,1 Å. $p_4 - 4\,d''$. λ, ν und Intensitäten der Komponenten siehe Tabelle 2 und Fig. 1. Ausgangslinie für die Feinstruktur von $4\,d''$.

Termschema.

	p_4		
$4\,d''$			9,829
			0,563
	27 801,144	*1,878*	27 799,266
	0,475		*0,472*
	0,669	*1,875*	8,794
	0,379		
	0,290		

[1]) Die obere Ziffer (10) entspricht dem größeren λ des Liniendubletts.
[2]) Kayser, l. c. S. 106 ff.

7. 3510,9 Å. p_3—$3\,d'$. Scheinbar zwei Linientripletts mit insgesamt sechs Komponenten. (Bild der Linie siehe Back-Landé, l. c. Tafel II, Bild 34.)

N. u. M.		Verfasser			
Int.	λ Å	Int.	λ Å	ν	Δν
(10)	4511,0400	(10)	3511,0400	28 473,476	
					563
(8)	0,9704	(8)	0,9705	4,039	
					491
(9)	0,9107	(7)	0,9100	4,530	
					385
(4)	0,8592	(4)	0,8625	4,915	
					312
(4)	0,8196	(3)	0,8240	5,227	
					256
(1)	0,7896	(2)	0,7925	5,483	

Bemerkungen: 1. Der Intensitätsverlauf in der Gitteraufnahme ist andersartig (gleichmäßige Abnahme nach kurzen Wellen) als bei Nagaoka.

2. Die systematische Abweichung beider Messungen bei den drei kurzwelligen Komponenten ist nicht aufgeklärt.

Ein Termschema läßt sich nicht aufstellen, da keine ν-Differenz mehrfach wiederkehrt.

Die ν-Differenzen zwischen den Komponenten sind also die Aufspaltungen von p_3. Da $3\,d'$ mit allen sechs Termen von p_3 kombiniert, muß $3\,d'$ mindestens vierfach sein, die Aufspaltung von $3\,d'$ ist aber so eng, daß sie nicht beobachtet wird.

8. 3397,2 Å. $3\,d'''$—p_3. Aussehen der Linie wie 3510,9 Å. Für die Aufspaltung des Terms $3\,d'''$ gilt gleiches wie für $3\,d'$ bei der vorigen Linie.

Int.	N. u. M.			Verfasser				Δν aus 3510,9 Å
	λ	ν	Δν	Int.	λ	ν	Δν	
(9)	3397,3402	29 426,374		(10)	3397,3370	26,403		
			617				588	563
(10)	7,2690	26,991		(8)	7,2690	26,991		
			488				508	491
(8)	7,2127	27,479		(7)	7,2105	27,499		
			442				426	385
(6)	7,1617	27,921		(5)	7,1613	27,925		
			330				308	312
(7)	7,1236	28,251		(4)	7,1258	28,233		
			251				253	256
(5)	7,0946	28,502		(3)	7,0965	20,486		

Bemerkungen: Bei dieser Linie ist merkliche Unstimmigkeit zwischen Nagaokas und der Messung der Verfasser sowie beider Messungen gegen 3510,9 Å, welcher der die Aufspaltung hervorrufende Term p_3 mit 3397 Å gemeinsam hat. Die Unstimmigkeit mit 3510,9 geht wohl auf den nicht auflösbaren Mehrfachterm $3\,d'''$ zurück.

Verhältnisse der Komponentenabstände $\Delta\nu$ (nach der Größenreihenfolge durch 7, 6, 5, 4, 3 dividiert):

3397 Å	Nagaoka	0,0881	813	884	825	837
	Verfasser	0,0840	846	805	770	843
3510 Å	Verfasser	0,0804	818	770	780	853

Die Gittermessung von 3397 Å kommt der Aufspaltung von 3510 Å offenbar näher als die Messung mit Lummerplatten.

9. 3076,6 Å. $3d'-p_2$. Die Aufspaltung rührt von p_2 her, weil $3d'$ nicht auflösbar.

N. u. M.			Verfasser		
Int.	λ	ν	Int.	λ	ν
(3)	3076,6388	32 493,590	—	nicht getrennt	
(5)	6,6238	3,750	(9)	3076,6230	32 493,758
(6)	6,6031	4,969	(6)	6,6012	3,989
(10)	6,5757	4,260	(10)	6,5757	4,260

Die ν-Differenzen sind:

N. u. M.	0,291	219	160
Verfasser	0,271	231	—
$\Delta\nu\ p_2$ aus 4722 Å .	0,255	197	152

Die Abweichungen gegen 4722 Å gehen auf den unaufgelösten Term $3d'$ zurück.

10. 3067,7 Å. $2s-p_1$. Stets stark selbstumgekehrt. Von Nagaoka und Mishima sind offenbar Umkehrungsränder als Komponenten gedeutet. Wir finden ein breit umgekehrtes Dublett der Größe $\Delta\nu \sim 0{,}90\ \mathrm{cm}^{-1}$, was etwa mit der Aufspaltung von $2s\ \Delta\nu = 0{,}830$ (in 4722 Å) übereinstimmt. Leider ist die Aufspaltung von p_1 sonst nirgends zugänglich.

11. 3024,6 Å. $4d'-p_3$. Sehr kompliziert. Nagaoka und Mishima geben zwölf Komponenten, die Gitteraufnahme fünf getrennte und eine unaufgelöste Gruppe. Die Messungen sind offenbar nicht vollständig und ermöglichen keine Bestimmung von $4d'$.

12. 2993,3 Å. $3d''-p_2$. Wie 3076,6 Å. Vier Komponenten.

ν-Differenzen.

N. u. M.	0,271	201	142
Verfasser	0,278	193	—
$\Delta\nu p_2$ aus 4722 Å .	0,255	197	152

Die Übereinstimmung mit 4722 Å ist jedenfalls hinreichend.

13. 2989,0 Å. $3d'''-p_2$. In Gitteraufnahme zwei getrennte Komponenten und unaufgelöste Gruppe. Wie vorige Linie.

ν-Differenzen.

N. u. M.	0,246	199	148
$\Delta\ p_2$ aus 4722 Å .	0,255	197	152

Demnach gute Übereinstimmung.



14. 2938,3 Å. $4d''-p_3$. In Gitteraufnahme zwei unaufgelöste Gruppen. Nagaoka und Mishima geben sieben Komponenten. Die Linie ist eine Kombination eines vierfachen mit einem sechsfachen Term, die Feinstruktur zu verwickelt, um sie in der Messung deuten zu können.

15. 2898,0 Å. $3d''''-p_2$. Nagaoka und Mishima geben sechs Komponenten, die Gitteraufnahme fünf.

Verfasser			N. u. M.		
Int.	λ	ν	Int.	λ	ν
(6)	2898,0357	34 496,047	(8)	2898,0410	34 495,984
			(9)	8,0248	6,177
(7)	8,0213	6,218	(8)	8,0035	6,430
(9)	7,9994	6,479	(10)	7,9938	6,546
(8)	7,9800	6,710	(9)	7,9815	6,692
(10)	7,9636	6,905	(8)	7,9636	6,905

Termschema nach der Messung von Nagaoka und Mishima.

	p_2						
$3d''''$	34 496,546	*0,146*	6,692	*0,213*	6,905		
			0,708		*0,728*		
			5,984	*0,193*	6,177	*0,253*	6,430

Die Interferenzmethode ist hier weit überlegen, wie die ν-Differenzen zeigen.

	$3d''''$	p_2		
N. u. M.	718	146	203	253
Verfasser	(760)	231(?)	195	261
$\Delta\nu$ aus 4121 u. 4722 Å	708	152	198	255

16. 2780,5 Å. $3s-p_2$. Nach Nagaoka und Mishima fünf Komponenten.

Int.	λ	ν
(7)	2780,5618	35 953,367
(6)	0,5490	3,532
(7)	0,5345	3,720
(8)	0,5195	3,914
(10)	0,5000	4,166

Termschema hieraus.

	p_2						
$3s$			35 953,720	*0,194*	3,914	*0,252*	4,166
			0,188		*0,194*		
	3,367	*0,165*	3,532	*0,188*	3,720		

Die Komponente 35 953,720 kommt zweifach im Termschema vor, das im übrigen die $\Delta\nu$ von p_2 genügend genau liefert. Hieraus ist zu schließen, daß die Komponente 35 953,720 doppelt und die Aufspaltung von $3s \approx 0{,}198\,\mathrm{cm}^{-1}$ ist.

17. 2696,7 Å. $4d'-p_2$. Gittermessung: Sechs Komponenten nach Anordnung und Intensitätsverlauf wie 3511 Å, jedoch von sehr großer Aufspaltung (Gesamtaufspaltung $\Delta\nu_{max} = 3{,}778\,\mathrm{cm}^{-1}$). Berechnung der Aufspaltung von $4d'$ ist nicht gelungen. Vielleicht ist der Term $4d'$ nicht reell (vgl. 3024 Å).

Theoretische Betrachtungen.

Bekanntlich erhält man einen mehrfachen Term, wenn im Atom zwei unabhängig voneinander quantisierte Impulsvektoren auftreten, die

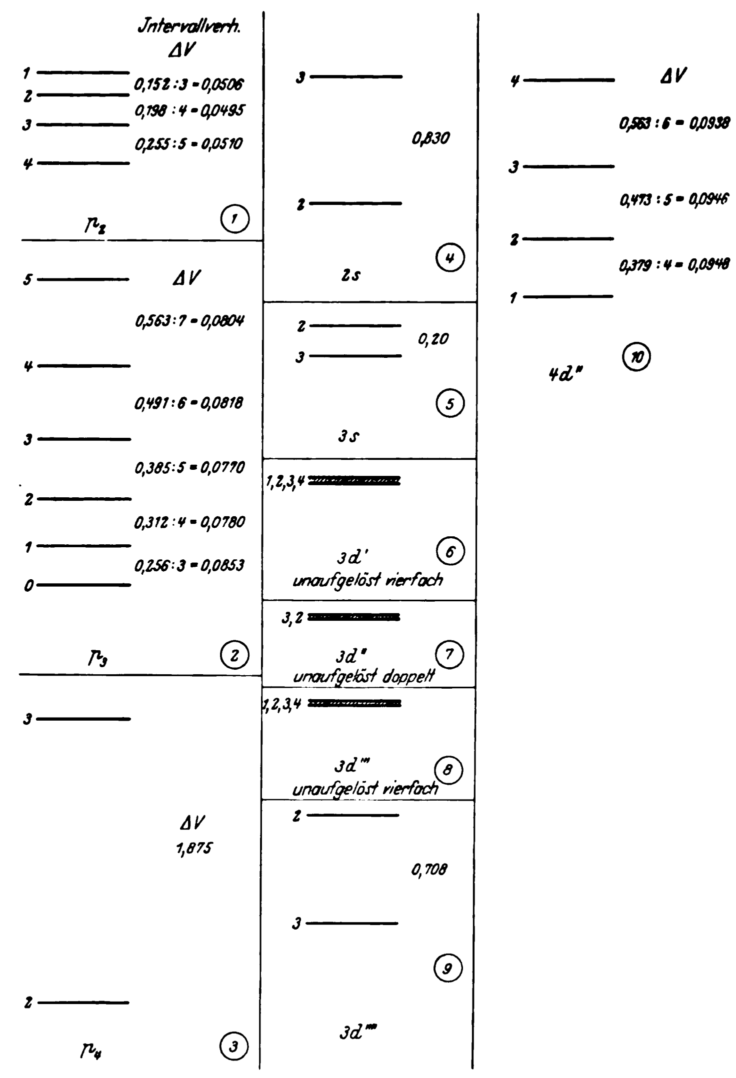


Fig. 3. Die Feinstruktur der Terme.

verschiedene Neigung zueinander haben können; die Resultante der beiden Impulsvektoren nimmt dann verschiedene Quantenwerte an. Die dadurch

bedingten, unter sich verschiedenen Zustände werden sich im allgemeinen auch durch ihre Energie unterscheiden; in der Größe dieser Energieunterschiede tritt der Größenordnung nach die Wechselwirkungsenergie zwischen den beiden zusammengesetzten Impulsen in Erscheinung.

Bezeichnen wir den kleineren der beiden Impulsvektoren mit x, den größeren mit y $\left(\text{in Einheiten } \frac{h}{2\pi}\right)$, dann durchläuft die Resultante z die Quantenwerte $y - x$ bis $y + x$, nimmt also $2x + 1$ verschiedene Werte an; das bedeutet aber $2x + 1$ verschiedene Energiestufen, d. h. einen $(2x + 1)$-fachen Term. Umgekehrt wird also durch die Anzahl der Energiestufen, in die ein Zustand aufgespalten ist, die Quantenzahl x geliefert. Von der Quantenzahl y läßt sich sagen, daß $y \geqq x$ sein muß. Wenden wir das auf die Termaufspaltungstabelle der Fig. 3 an, so ergibt sich für die x:

Term:	p_2	p_3	p_4	$2s$	$3s$	$3d'$	$3d''$	$3d''''$	$4d''$
x	$\frac{3}{2}$	$\frac{5}{2}$	$\frac{1}{2}$	$\frac{1}{2}$	$\frac{1}{2}$	$\frac{3}{2}$	$\frac{1}{2}$	$\frac{1}{2}$	$\frac{3}{2}$

Trägt man diese Quantenzahlen in Tab. 1 ein, so sieht man sogleich, daß es offenbar diese Zahlen sind, welche die Kombinationen regeln; denn mit nur wenigen Ausnahmen kommen gerade diejenigen Kombinationen vor, bei denen die Quantenzahl x um ± 1 oder 0 springt. Auch Thorsen hat versucht, und zwar allein aus den Kombinationen, die inneren Quantenzahlen der Terme zu erschließen. Größtenteils stimmen seine Angaben mit den hier gegebenen überein.

Mittels der Kombinationen von Tabelle 1 können wir natürlich jetzt auch die Quantenzahlen x für diejenigen Terme bestimmen, deren Aufspaltung nicht meßbar (und deren Mehrfachheit nicht abzählbar) gewesen ist. Tabelle 4 gibt eine verkürzte Übersicht des Termschemas entsprechend Tabelle 1; die Quantenzahlen x sind den Termen beigeschrieben. Die eingeklammerten Zahlen sind die Intensitäten der Übergänge, das Zeichen „?“ bedeutet erlaubte, aber nicht beobachtete, das Zeichen „—“ verbotene Übergänge; die leeren Stellen entsprechen Übergängen, welche außerhalb des Beobachtungsbereichs fallen.

Die Betrachtung von Tabelle 4 führt zu einer wichtigen Bemerkung: Es fällt auf, daß die Quantenzahlen x von fünf der sechs p-Terme genau übereinstimmen mit den j-Werten, welche man für die Grundterme des

Tabelle 4. Abgekürztes Termschema von Thorsen mit Quantenzahlen x und Hundschen Grundtermen.

Grundterme		$^2P_{3/2}$	$^2P_{1/2}$		$^2D_{5/2}$	$^2D_{3/2}$	$^4S_{3/2}$
		p_7	p_6	p_4	p_3	p_2	p_1
	$x \rightarrow$	$\frac{3}{2}$	$\frac{1}{2}$	$\frac{1}{2}$	$\frac{5}{2}$	$\frac{3}{2}$	$\frac{3}{2}$
	$\downarrow$						
2 s	$\frac{1}{2}$	(100)[1]	?	?	—	(10)	(10)
3 s	$\frac{1}{2}$	?	2	(3)	—	(7)	(6)
4 s	$\frac{1}{2}$	?	?	(1)	—	(4)	(2)
3 d'	$\frac{3}{2}$		?	(2)	(4)	(2)	(8)
3 d''	$\frac{1}{2}$		(1)	?	—	(8)	(10)
3 d'''	$\frac{3}{2}$		(2)	(4)	(4)	(8)	(8)
3 d''''	$\frac{1}{2}$		(2)	(6)	—	(10)	(?)
4 d'	$\frac{5}{2}$		—	—	(8)	(5)	(7)
4 d''	$\frac{3}{2}$	(13)[1]	(6)	(4)	(10)	(8)	(5)
4 d'''	$\frac{3}{2}$	(20)[1]	(3)	(3)	(8)	(8)	(3)
4 d''''	$\frac{5}{2}$	?[2]	—	—	(4)	(6)	(3)
5 d'	$\frac{5}{2}$	(3)	—	—	(2)	(4)	(1)
5 d''	$\frac{5}{2}$	?	—	—	(2)	(4)	(2)

Wismutspektrums erwartet[3]). Nach Hund wäre die Reihenfolge dieser Terme:

Term	^4S	^2D		^2P	
j	$\frac{3}{2}$	$\frac{3}{2}$	$\frac{5}{2}$	$\frac{1}{2}$	$\frac{3}{2}$

also genau wie sie hier liegen. Wie allerdings der Term p_4 gedeutet werden muß, ist unklar; vielleicht liegt zwischen p_4 und p_6 noch ein unbekannter Term mit $x = \frac{3}{2}$, den man zusammen mit p_4 als ^2P zu deuten hätte an Stelle der Terme $\left.\begin{matrix} p_6 \\ p_7 \end{matrix}\right\} = {}^2P$. Auch Thorsen hat auf diese Schwierigkeit schon hingewiesen.

Wenn es nun Wirklichkeit und kein Zufall ist, daß unser Quantenvektor x nichts anderes als das gewöhnliche j darstellt, d. h. also die

[1]) Diese Intensitäten sind Galvanometerausschläge, also nur untereinander vergleichbar.

[2]) Vgl. Tabelle 1. Die Angabe von 11073 Å an dieser Stelle bei Thorsen ist offenbar irrtümlich.

[3]) S. Goudsmit, ZS. f. Phys. 32, 797, 1925. Ferner F. Hund, l. c. 356 und „Linienspektrum", l. c. § 40.

Resultante aller Elektronenmomente (Rotationsmomente und Bahnmomente), so muß der noch unbekannte Vektor y, welcher die Feinstruktur hervorruft, notwendig vom Kern herrühren. Wir müssen aber betonen, daß nach unserer Überzeugung das Material noch nicht ausreicht, um einen so wichtigen Schluß zu begründen. Noch immer möchten wir eher glauben, daß bei Bi eine andere als die erwartete Elektronenanordnung vorliegt. Auch unvollständige Elektronengruppen im Innern des Atoms könnten vielleicht wohl imstande sein, solche sehr kleinen Termaufspaltungen hervorzurufen.

Über den numerischen Wert der Quantenzahl y läßt sich gleichfalls eine Aussage machen. Es liegt nahe, die Intervallverhältnisse für die Normierung der Resultante z von x und y zu benutzen, beispielsweise würde man auf diese Weise erhalten:

Term:	p_2	$4\,d''$
z	5, 4, 3, 2	3, 4, 5, 6
y	$\frac{7}{2}$	$\frac{9}{2}$

Bestimmt man aber aus den Kombinationen die Quantenzahlen z für die anderen Terme, so stößt man bei der Linie 4122 Å (Fig. 2) auf Schwierigkeiten: der Term $3\,d''''$ erhält nämlich dann die Quantenzahlen $z = 4$ und 3, der Term p_4 $z = 4$ und 5, also erwartet man nur drei erlaubte Übergänge statt der beobachteten vier.

Eine andere Möglichkeit ist noch, daß man das Intervallverhältnis von p_2, statt als $5:4:3$, als $6:5:4$ deutet, was noch genügend mit den Beobachtungen stimmt. In dem Falle stößt man nicht mehr auf Schwierigkeiten mit den Kombinationen und man findet dann für das innere Moment aus allen Termen denselben Wert, nämlich 9/2. Man muß also auch hier vorsichtig sein bei der Betrachtung der Intervallverhältnisse.

Mit voller Sicherheit kann man also sagen, daß aus den Kombinationen die Existenz eines konstanten innern Moments folgt, daß wenigstens gleich 5/2 sein muß. Nach den Intervallverhältnissen hat es ungefähr den Wert $4^1/_2$ [1]).

[1]) Anmerkung bei der Korrektur. Neue Zeemaneffekt-Messungen von E. Back ergeben für das innere Moment y mit Sicherheit den Wert $4^1/_2 \cdot h/2\pi$. Das Totalmoment z ist also ganzzahlig. Dies bedeutet, daß es nicht von der Elektronenhülle allein herrühren kann, denn hierfür gibt die Multiplettheorie ein halbzahliges Gesamtmoment.

Auch die oben erwähnte merkwürdige Intensitätsverteilung der Feinstrukturkomponenten stimmt vollkommen mit der Annahme eines großen innern Moments. Die gewöhnlichen Intensitätsformeln[1]) geben einen solchen Intensitätsverlauf, wenn der Impulsvektor s (oder R), welcher unserm innern Moment y entspricht, größer ist als l (oder K), das unserm Moment x analog ist.

Zum Schluß sei noch bemerkt, daß eine eingehendere Betrachtung der Absolutgrößen dieser Feinstrukturen zugunsten der Hypothese des Kernmoments spricht. Diese Betrachtungen sind aber im Augenblick noch zu unsicher, um sie hier auseinandersetzen zu können.

Die experimentellen Untersuchungen konnten von uns mit den Hilfsmitteln des Tübinger Instituts ausgeführt werden, wofür wir Herrn Gerlach sehr zu Dank verpflichtet sind, ebenso der Helmholtz-Gesellschaft, durch deren Unterstützung ein großer Teil der Kosten aufgebracht worden ist. Der Eine von uns (G) hat auch dieses Mal wieder dem International Education Board seinen Dank dafür zum Ausdruck zu bringen, daß ihm durch ein Stipendium ermöglicht wurde, im Tübinger Institut zu arbeiten.

Tübingen, Physikalisches Institut, im März 1927.

[1]) R. de L. Kronig, ZS. f. Phys. **31**, 885, 1925.

(Mitteilung aus der Physikalisch-Technischen Reichsanstalt.)

Das Aspirationspsychrometer II.

Von **H. Ebert** in Charlottenburg.

Mit 1 Abbildung. (Eingegangen am 11. April 1927.)

Feuchtigkeitsmessungen sind bis zu Temperaturen von 120° ausgeführt; ihre Stellung zu den einzelnen empirischen Formeln sowie zu einer aus einer allgemeinen Theorie hergeleiteten Tabelle ist diskutiert. Als Ergebnis ist der Nachweis anzusehen, daß sich das Assmannsche Aspirationspsychrometer in Verbindung mit letztgenannter Tabelle zu Feuchtigkeitsmessungen in höheren Temperaturen eignet.

2. Experiment. Von den in der ZS. f. Phys. **35**, 689, 1926 veröffentlichten Feuchtigkeitstabellen[1]) ist die erste einer experimentellen Prüfung unterzogen.

Es sind dazu die Angaben eines von der Firma R. Fuess in Steglitz zur Verfügung gestellten Assmannschen Aspirationspsychrometers mit den Messungsergebnissen der Absorptionsmethode verglichen worden.

Zunächst sollte in Analogie zu der Obermillerschen Methode[2]) eine solche verwendet werden, die eine Bestimmung der Luftmenge unnötig machte. Obermiller teilte unter Verwendung zweier Strömungsmesser die von einer Pumpe angesaugte Luft, deren Feuchtigkeitsgehalt gemessen werden sollte, in zwei Hälften, von denen die eine durch eine wassergefüllte Gaswaschflasche geleitet, dort vollkommen befeuchtet und dann in einem Absorptionstürmchen nach Obermiller[3]) getrocknet wurde, während die andere Hälfte ohne jede Veränderung durch ein Absorptionstürmchen geschickt wurde. Die Gewichtszunahme der beiden Türmchen wurde bestimmt; der Quotient daraus ergab die relative Feuchtigkeit. Statt dieser Parallelschaltung war für die neuen Versuche ein Hintereinanderschalten der beiden Zweige beabsichtigt, so daß auch die Strömungsmesser hätten entbehrt werden können. Es wäre dann die angesaugte Luft zunächst in dem ersten Absorptionstürmchen getrocknet, dann durch eine wassergefüllte Gaswaschflasche wieder vollkommen befeuchtet und abermals in einem Türmchen getrocknet. Hatte Obermiller schon Schwierigkeiten, die Luft auf 100 % Feuchtigkeit zu bringen, so waren die bei der neuen Anordnung noch in erhöhtem Maße vorhanden.

---

[1]) In der Tabelle 1 (später mit Tabelle 1 l. c. zitiert) muß es in der Spalte 40° und der Reihe $t - t_f = 10°$ statt 43 % 46 % heißen.

[2]) ZS. f. phys. Chem. **106**, 178, 1923.

[3]) ZS. f. anorg. Chem. **86**, 429, 1923.



Während Obermiller sein Befeuchtungsgefäß etwa um 5 bis 6° erwärmen mußte, wären jetzt mehr als 20° Übertemperatur nötig gewesen. Diese lokale Temperaturerhöhung der Apparatur gestaltete schon bei Zimmertemperatur die Verhältnisse unübersichtlich. Da sich das bei höheren Temperaturen noch verstärkte, wurde diese an sich einfache Methode aufgegeben.

Es ist daher die übliche Absorptionsmethode verwendet, indem mittels eines Aspirators eine bestimmte Luftmenge durch zwei hintereinandergeschaltete Absorptionstürmchen gesaugt wurde. Aus der gemessenen Luftmenge und der Gewichtszunahme der Türmchen ist die absolute Feuchtigkeit bestimmt. Daraus wiederum erhält man durch Multiplikation mit dem spezifischen Volumen des gesättigten Wasserdampfes bei der Temperatur des trockenen Thermometers aus den Wärmetabellen der Phys.-Techn. Reichsanstalt die relative Feuchtigkeit. Diese ist mit der aus der Tabelle 1 (l. c.) und den Formeln von Sprung und Svensson[1]) auf Grund der Beobachtungen am Aspirationspsychrometer erhaltenen verglichen. Die Verhältnisse der Svenssonschen Formel sollen später besprochen werden. Bei Zimmertemperatur ergaben die Absorptionsmessungen in bezug auf Tabelle und Sprungsche Formel Abweichungen von im Mittel 1 %.

Der Quotient aus beobachteter und theoretischer psychrometrischer Differenz (nach Tabelle 1 l. c.), die Gütezahl des Psychrometers, ist im Mittel 0,995.

Für höhere Temperaturen mußte das Psychrometer in einen Raum gebracht werden, der geeignet hoch erhitzt werden konnte. Dazu diente ein Messinggefäß *M* (Fig. 1) — 52 cm hoch, 13 cm im Durchmesser —, das zur freien Durchsicht und zum Ablesen der Thermometer mit Seitenfenstern (*S*) versehen war.

Im oberen Teile des Gefäßes sind zwei Stöpsel (1 und 2) eingeschliffen, von denen der eine (1) als Hahn ausgebildet ist und zur Befeuchtung des einen Thermometers dient. Mit Hilfe des anderen (2) kann das Uhrwerk des Ventilators aufgezogen werden.

Zum Durchsaugen eines Dampf-Luftgemisches sind je eine Zuführung (*Z*) und ein Auslaß (*A*) angebracht. Der Hahn (1) stellt die Verbindung des Wasserbehälters (*W*) mit dem zum Strumpf des anzufeuchtenden Thermometers führenden Rohr (*R*) her. Überdies ist dieser

[1]) Meteorol. ZS. **43**, 140, 1926.

Hahn auch nach oben hin durchbohrt, damit ein Thermoelement (*Th*) bis in die Nähe des anzufeuchtenden Thermometers geführt werden kann.

An *A* ist mittels einer Einschmelzung eine Vorrichtung aus Glas (*G*) angesetzt, die einmal — zum Einstellen konstanter Verhältnisse — zu einer Wasserstrahlpumpe, das andere Mal, nachdem Temperatur und

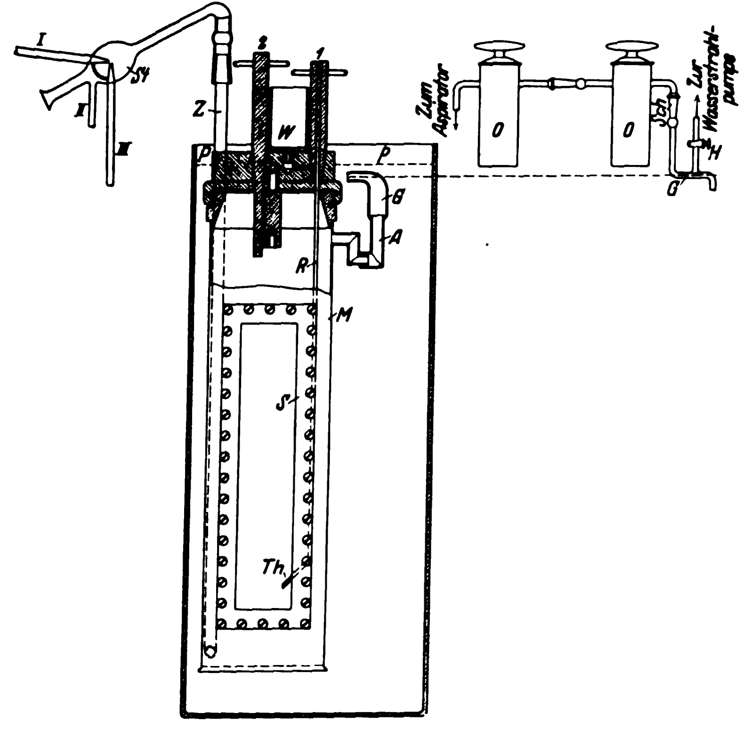


Fig. 1.

Feuchtigkeit konstant sind, durch Verschließen des Hahnes (*H*) zu zwei Absorptionstürmchen (*O O*) und einem Aspirator (mit Volumenbestimmung durch Wasserausfluß) hinleitet.

Die gesamte Apparatur hängt bis zu der in der Figur mit *PP* bezeichneten Höhe in einem mit Palmin gefüllten Thermostaten. Das bis zu dem ersten Absorptionstürmchen reichende Glasverbindungsstück muß ebenfalls auf der Temperatur des Versuches gehalten werden.

An *Z* ist ein Zerstäuber (*St*) angebracht, der zur Erzeugung der verschiedenen Feuchtigkeitsgehalte im Versuchsgefäß dient. Und zwar wird bei geringen Feuchtigkeitsgehalten unmittelbar die angesaugte Zimmerluft auf die erhöhte Temperatur gebracht; bei mittleren Feuchtig-

keiten wird sie künstlich befeuchtet, indem durch III Wasser geschickt wird, das die durch I kommende Preßluft zustäubt. II ist das Abflußrohr des Wassers. Bei noch höheren Feuchtigkeiten wird durch III Wasserdampf geleitet, wodurch gleichzeitig die angesaugte Luft erwärmt und befeuchtet wird, so daß sie größere Mengen Wasserdampf aufnehmen kann. Bei ganz hohen Feuchtigkeiten ist die Preßluft bei I abgestellt. So konnten Feuchtigkeiten bis zu Temperaturen von 120° in weiten Grenzen eingestellt werden.

Im einzelnen sind bei höheren Temperaturen die Versuche folgendermaßen durchgeführt: Bei geöffnetem Hahn *H* und mit einem Kork verschlossenem Schliff *Sch* wird mit einer Wasserstrahlpumpe Luft durch die gesamte Apparatur gesaugt. Ist die gewünschte Temperatur mit

Tabelle 1. Relative Feuchtigkeiten in Prozenten nach der Absorptionsmethode (I), der Tabelle 1 l. c. (II), der Sprungschen (III) und der Svenssonschen (IV) Formel.

Temperatur des trockenen Thermometers	I Absorption %	II nach Tab. 1 l. c. %	III nach Sprung %	II — I	III — I	IV nach Svensson %	IV — I
20°	23	23	wie II	0		24	+ 1
	22	23		+ 1			
	25	25		0		28	+ 3
	32	31		— 1			
	40	40		0			
	46	46		0			
	54	55		+ 1			
	58	60		+ 2			
	61	60		— 1		56	— 5
	65	65		0			
	67	68		+ 1			
	75	75		0		71	— 4
40	39	40	42	+ 1	+ 3	40	+ 1
	67	67	68	0	+ 1	63	— 4
	75	76	76	+ 1	+ 1	71	— 4
60	25	25	25	0	0	24	— 1
	31	33	34	+ 2	+ 3	33	+ 2
	61	63	65	+ 2	+ 4	61	0
	73	74	76	+ 1	+ 3	71	— 2
	83	84	86	+ 1	+ 3	81	— 2
	87	88	89	+ 1	+ 2	83	— 4
90	5	10	10	+ 5	+ 5	10	+ 5
	12	15	15	+ 3	+ 3	15	+ 3
	30	32	34	+ 2	+ 4	32	+ 2
	37	38	40	+ 1	+ 3	37	0
	59	59	59	0	0	54	— 5
120	20	22	23	+ 2	+ 3	22	+ 2
	27	29	29	+ 2	+ 2	27	0

einer im Palminbad angeordneten, elektrisch heizbaren Spule erreicht, so wird der Stöpsel 1 so weit geöffnet, daß das anzufeuchtende Thermometer stets feucht bleibt, jedoch möglichst so, daß kein Wassertropfen fällt. Zugleich wird mit dem Zerstäuber die gewünschte Feuchtigkeit einreguliert. Bleibt die psychrometrische Differenz konstant, d. h. stellen sich beide Thermometer auf einen konstanten Wert ein, so wird H geschlossen, an *Sch* die Absorptionstürmchen angesetzt und aus dem Aspirator Wasser abgelassen. Das Tempo des Ausfließens wird so abgeglichen, daß die Sauggeschwindigkeit der vorher mit der Wasserstrahlpumpe erreichten entspricht. Die durchgesaugte Menge Luft wird unter Berücksichtigung der verschiedenen Druck- und Feuchtigkeitsverhältnisse berechnet, die Gewichtszunahme der Türmchen durch Wägung bestimmt und so, wie oben bereits geschildert, die tatsächlich vorhandene relative Feuchtigkeit festgestellt.

Die Versuchsergebnisse sind in der vorstehenden Tabelle, unter Hinzuziehung der Werte für Zimmertemperatur, niedergeschrieben. Die Temperaturangabe bezieht sich auf das trockene Thermometer. In der ersten Spalte stehen die mit der Absorptionsmethode gefundenen relativen Feuchtigkeiten in Prozenten, daneben die aus der beobachteten psychrometrischen Differenz und der Tabelle 1 (l. c.) entnommenen. In der dritten Spalte sind die aus der Sprungschen Formel errechneten aufgenommen. Die beiden nächsten Reihen enthalten die Differenzen der beiden letzteren gegen die erste.

Die beiden folgenden Spalten beziehen sich auf Werte, die aus einer von Svensson korrigierten Sprungschen Gleichung berechnet sind. Die Gleichung lautet $p = 0{,}922\,p_f - 522 \,.\, 10^{-6} B\,(t - t_f)$, wo p der zu errechnende Druck des Wasserdampfes, p_f der Sättigungsdruck bei der Temperatur t_f des feuchten Thermometers, B der Barometerstand in mm Hg und $t - t_f$ die psychrometrische Differenz ist. Diese Gleichung will offenbar der Möglichkeit Rechnung tragen, daß sich die Luft am feuchten Thermometer nicht völlig sättigt. Wie aber die letzte Spalte der Tabelle zeigt, treten beträchtliche negative Differenzen gegen die nach der Absorptionsmethode bestimmten Werte bei höheren Feuchtigkeiten auf, während bei geringen Feuchtigkeiten nicht nur kleinere Abweichungen, sondern auch solche mit positivem Vorzeichen vorhanden sind. Da aber die letzteren Differenzen nicht kleiner als die in der fünften und sechsten Spalte sind, kann über den erreichten Sättigungsgrad der Luft am feuchten Thermometer auf Grund der Svenssonschen Gleichung nichts ausgesagt werden. Bei höheren Feuchtigkeiten dagegen

müßte die Sättigung in höherem Maße erreicht sein, als nach der Gleichung angenommen ist.

Auch für Temperaturen über 20° ist aus den Beobachtungen die Gütezahl (g) errechnet, deren Mittelwerte in der Tabelle 2 für die einzelnen Temperaturen aufgeführt sind.

Tabelle 2.

t	g
20°	0,995
40	0,975
60	0,970
90	0,960
120	0,955

Eine Abhängigkeit der Gütezahl von der psychrometrischen Differenz kann aus den Beobachtungen, die auf etwa 1% in der Feuchtigkeit genau sind, nicht abgeleitet werden. Es scheint, als würde die Gütezahl bei großen psychrometrischen Differenzen, d. h. also bei geringen Feuchtigkeiten, kleiner.

Tabelle 1 zeigt, daß bei hohen Temperaturen und großen psychrometrischen Differenzen Abweichungen der beiden Methoden: Absorptions- und Aspirationspsychrometer, auftreten. Indes ist die Genauigkeit gerade in diesem Bereich nicht mehr so groß, daß diesen Abweichungen eine hohe Bedeutung zuzukommen scheint.

Die Abweichungen vergrößern sich schnell, wenn das eine Thermometer nicht unter besonderen Vorsichtsmaßregeln befeuchtet wird. Bei den ersten Versuchen mit der hier beschriebenen Apparatur ergaben sich bei 60° und 10% Feuchtigkeit Abweichungen bis zu 5%[1]), so daß danach die Gütezahl kleiner als in Tabelle 2 angegeben ausfallen würde. Durch Abänderung der Befeuchtung sind die oben in Tabelle 1 niedergeschriebenen geringeren Differenzen gefunden. Es kommt nämlich darauf an, daß das Wasser, mit dem das eine Thermometer befeuchtet werden soll, angenähert schon die Temperatur hat, die dem Stande des feuchten Thermometers entspricht und unter Umständen erheblich tiefer als die Temperatur des Palminbades liegt. Zu diesem Zwecke muß W mit genügend kaltem Wasser angefüllt werden. Dazu wird das Rohr R etwas vom Thermometer abgerückt und, wenigstens in seinem unteren Teile, mit Watte angefüllt, die das Wasser zum Thermometer hinführt. Dabei wird die vom Ventilator angesaugte Luft an der Watte vorbei-

[1]) Phys. ZS. **27**, 867, 1926.

streichen, sich sättigen und so die für die Befeuchtung richtige Temperatur erzeugen. Das in R befindliche Thermoelement gestattet eine Kontrolle der Temperatur des Wassers kurz vor der Befeuchtung des Thermometers.

Mithin ist nachgewiesen, daß mit einem Assmannschen Aspirationspsychrometer in Verbindung der Tabelle 1 der zitierten Arbeit und der Tabelle 2 dieser Arbeit Feuchtigkeiten bis zu einer Temperatur des trockenen Thermometers von etwa 120° gemessen werden können.

Zum Schluß mag noch eine Bemerkung über die Grenzfeuchtigkeit hinzugefügt werden. Als Grenzfeuchtigkeit war diejenige definiert, die bei einem Totaldruck p_0 auftritt, wenn die Temperatur des trockenen Thermometers über die diesem Drucke entsprechende Siedetemperatur des Wassers hinaussteigt. Ist z. B. $p_0 = 760$ mm Hg, so kann die Temperatur des feuchten Thermometers nicht über 100° hinaus steigen. Es kann also bei Temperaturen des trockenen Thermometers über 100° nur so lange von einem Feuchtigkeitsgrad der Luft gesprochen werden, als der Dampfdruck des Wasserdampfes 760 mm noch nicht erreicht hat. Es ist also der Quotient 760, dividiert durch den jeweiligen Sättigungsdruck, eine obere Grenze für die relative Feuchtigkeit, die oberhalb 100° Temperatur des trockenen Thermometers erreicht werden kann. Diese Feuchtigkeit wurde daher Grenzfeuchtigkeit genannt.

Um auch hier wieder den Wert 100 % zu erreichen, kann man alles auf die jeweilige Grenzfeuchtigkeit beziehen und die Feuchtigkeiten relativ zu ihr angeben.

Mit dieser Untersuchung ist zunächst der Nachweis erbracht, daß ein für gewöhnliche Temperaturen benutztes Assmannsches Aspirationspsychrometer bis zu Temperaturen von 120° Feuchtigkeiten zu messen gestattet. Zugleich aber ist erwiesen, daß die Aspirationsmethode für Feuchtigkeitsmessungen in höheren Temperaturen brauchbar ist.

Dagegen steht noch aus, wie bei anderen Anordnungen der Thermometer der Einfluß der Windgeschwindigkeit auf das Güteverhältnis sein wird.

Bei einer Temperatur des trockenen Thermometers von 70° und einer psychrometrischen Differenz von 9° hat Sieper[1]) die Abhängigkeit der Gütezahl von der Luftgeschwindigkeit beobachtet und gefunden, daß oberhalb 3 m/sec ein Einfluß der Geschwindigkeit nicht mehr festzustellen ist.

[1]) Diss. Darmstadt, 1926.



Ionisierungsspannung von Methan.

Von **Erich Pietsch** und **Gertrud Wilcke** in Berlin.

Mit 3 Abbildungen. (Eingegangen am 12. April 1927.)

In einer näher skizzierten Versuchsanordnung wird die Ionisierungsspannung von Methan zu 14,58 ± 0,05 Volt, die zum Zerfall der CH_4-Molekel erforderliche Energie zu 15,40 ± 0,05 Volt in guter Übereinstimmung mit der für den homogenen CH_4-Zerfall gefundenen Energie bestimmt. Als Vergleichspotential dient die Ionisierungsspannung des H-Atoms. — Von den bei der Untersuchung bestimmten Wasserstoff-Potentialen gestattet das Potential bei 18,22 ± 0,18 Volt die Dissoziationsenergie der H_2-Molekel zu 106,7 ± 4 kcal zu bestimmen.

Das Interesse, das die Ionisierungsspannung des Methans in Anspruch nehmen darf, ist nicht auf den kritischen Absolutwert der Energie beschränkt, sondern wesentlich durch die Frage bedingt, ob der zur Ionisierung der Molekel erforderliche Energiebetrag identisch ist mit dem zur Spaltung der Molekel nach der Gleichung

$$CH_4 = C + 4\,H + 369\,\text{kcal}$$

erforderlichen Mindestbetrag an Elektronenenergie. Der letztere Betrag ist von dem einen von uns [1]) nach zwei verschiedenen Methoden übereinstimmend zu 15 bis 16 Volt, also in befriedigender Übereinstimmung mit dem für die obige homogene Reaktion bestimmten Wert gefunden worden [2]).

Problemstellung. Für die Ionisierungsspannung des CH_4 liegen eine Reihe von Daten in der Literatur vor, die nachfolgend tabellarisch wiedergegeben werden und unter denen dem Wert von 9,5 Volt bislang von maßgebender Seite ein erhebliches Gewicht beigelegt worden ist. Boucher [3]) findet bei der Untersuchung von Kohlenwasserstoffen (C_6H_6, C_7H_8, C_8H_{10}) unter Heranziehung der Ergebnisse von Hughes und Dixon an CH_4, C_2H_2, C_2H_4 und C_2H_6 kaum meßbare Differenzen in den Absolutbeträgen ihrer kritischen Potentiale, woraus er auf einen nahezu gleichen Wert für die Ionisierungsspannung sämtlicher Kohlenwasserstoffe von etwa 9,5 Volt schließt, was nach Grimm [4]) darauf deutet, daß die Elektronen in allen diesen Verbindungen ähnlich ge-

---

[1]) E. Pietsch, Dissert. Berlin 1926; vgl. G. M. Schwab und E. Pietsch, ZS. f. Elektrochem. **32**, 430, 1926.

[2]) Errechnung und Diskussion des für die Spaltung erforderlichen Betrages von 369 kcal siehe S. 350.

[3]) P. E. Boucher, Phys. Rev. (2) **19**, 189, 1922.

[4]) H. Grimm, ZS. f. Elektrochem. **31**, 474, 1925; Handb. d. Phys. XXIV, 518, 521, 1927.



bunden sind. In einer späteren Arbeit gibt Hughes gemeinsam mit Klein die Ionisierungsspannung des CH_4 zu 13,9 Volt an.

Auch Grimm entscheidet sich bei seinen Betrachtungen für den Wert von 9,5 Volt. In Analogie zu dem bekannten radioaktiven Verschiebungssatz kommt Grimm[1]) für die ein bis vier Stellen vor einem

Tabelle 1.

Autor	Ionisierungsspannung in Volt
Hughes, Dixon[2]) . . .	9,5 — 10
F. Mayer[3])	13,5
Pietsch[4])	12,5 ± 0,5
Hughes, Klein[5]) . . .	13,9
Glockler[6])	14,4 — 15,2

Edelgas stehenden Elemente zu einem Hydrid-Verschiebungssatz, dessen Sinn kurz dahin zusammenzufassen ist, daß die ein bis vier Stellen vor einem Edelgas stehenden Elemente durch Aufnahme von ein bis vier Wasserstoffatomen ihren chemischen Charakter derartig verändern, daß sich die resultierenden Komplexe wie Pseudoatome zu den entsprechend um ein bis vier Stellen nach rechts im System stehenden Elementen verhalten[7]). Unter diesem Gesichtspunkt betrachtet gehört CH_4 als Pseudoatom als endständiges Glied in die Periode Ne, FH, OH_2, NH_3, CH_4. Ein umfangreiches Tatsachenmaterial läßt die Grimmschen Überlegungen prinzipiell als durchaus gerechtfertigt erscheinen. Bei Anlagerung des elektronenlosen H^+-Kerns an F^- z. B. wird im Sinne der von Fajans und Joos angestellten Betrachtungen[8]) die Refraktion des entstehenden HF abnehmen, der Komplex wird weniger polarisiert sein, wird gewissermaßen verfestigt werden. Die Verringerung der Refraktion des

---

[1]) H. Grimm, ZS. f. Elektrochem. **31**, 474, 1925; Handb. d. Phys. XXIV, 518, 521, 1927.

[2]) A. L. Hughes und H. B. Dixon, Phys. Rev. (2) **10**, 495, 1917.

[3]) F. Mayer, Ann. d. Phys. (4) **45**, 1, 1914.

[4]) E. Pietsch, Dissert. Berlin 1926, S. 34.

[5]) A. L. Hughes und E. Klein, Phys. Rev. (2) **23**, 450, 1924.

[6]) G. Glockler, Journ. Amer. Chem. Soc. **48**, 2021, 1926.

[7]) Als „ähnlich“ werden dabei solche Atome und Pseudoatome bezeichnet, die auf andere, in die Nähe gebrachte Atome, gleiche Feldwirkung ausüben. Als Kennzeichen ähnlicher Feldwirkung sind solche physikalischen Eigenschaften heranzuziehen, bei denen sich der Einfluß asymmetrischer Ladungsverteilung (infolge Einbau der H-Kerne), also z. B. Dipolmomente nicht bemerkbar machen.

[8]) K. Fajans und J. Joos, ZS. f. Phys. **23**, 1, 1924.

Komplexes wird jedoch nicht in dem Maße abnehmen, als wenn H^+ in den F^--Kern unter Bildung eines Ne-Atoms eingetreten wäre:

F^-	FH	Ne
2,50	(1,90)	0,995

Es wird also tatsächlich FH eine größere Refraktion als Ne aufweisen, was in erhöhtem Maße für die folgenden Glieder der Reihe (OH_2...) der Fall sein wird. Es wird also eine Auflockerung der Elektronenhülle gegenüber dem Ne zu beobachten sein, was sich in einer Abnahme des Absolutwertes der Ionisierungsspannung jener Pseudoatome gegenüber der des Ne zu erkennen geben muß. Das ist tatsächlich der Fall:

Ne	FH	OH_2	NH_3	CH_4
21,5	(15)	13,2	11,1	9,5

Trotzdem glauben wir nun nicht, an dem Werte von 9,5 Volt für CH_4 festhalten zu müssen. Die energetische Bindung der H-Kerne ist in der CH_4-Molekel eine viel festere als in FH, OH_2, NH_3, was sich z. B. darin zu erkennen gibt, daß CH_4 niemals, dagegen FH, OH_2, NH_3 stark zur Assoziation neigen [1]), was die Verwendung gerade dieser Reihe zur Prüfung periodischer Beziehungen, wie auch Paneth und Rabinowitsch [2]) zeigen, äußerst ungeeignet macht. Das Assoziationsbestreben [3]) zeigt für OH_2, wie sich auch aus der Anomalie der Siedepunkte dieser Reihe ergibt, ein Maximum. Man wird also entsprechend dem verschiedenen Assoziationsgrad eine Zunahme der relativen Auflockerung vom Ne über FH zum OH_2 und eine Abnahme von NH_3 zum CH_4 zu gewärtigen haben, was einen höheren Absolutwert der Ionisierungsspannung des CH_4 gegenüber der des OH_2 und NH_3 involvieren würde. Unterhalb der Ionisierungsspannung des Ne (21,5 Volt) hätte die des CH_4 jedoch unbedingt zu liegen.

---

[1]) Assoziation für OH_2: G. Tammann, ZS. f. anorg. Chem. **158**, 1, 1926; J. Duclaux, Journ. chim. phys. **10**, 73, 1912.

Für NH_3: P. Walden, ZS. f. phys. Chem. **66**, 420, 1909.

Für FH: F. Mallet, Amer. chem. Journ. **8**, 189, 1881; T. E. Thorpe u. F. J. Hambly, Journ. chem. Soc. **53**, 765, 1888; **55**, 163, 1889; J. Simons und J. H. Hildebrand, Journ. Amer. Chem. Soc. **46**, 2183, 1924.

[2]) F. Paneth und E. Rabinowitsch, Chem. Ber. **58**, 1138, 1925.

[3]) FH, OH_2, NH_3 zeigen sämtlich ausgeprägten Dipolcharakter, CH_4 dagegen ist sowohl unter Zugrundelegung des Tetraedermodells als auch des durch die ultraroten Banden (3,3 bzw. 7,7 μ) anscheinend geforderten Pyramidenmodells nach V. Guillemin jr., Ann. d. Phys. (4) **81**, 173, 1926, dipolfrei. Auch experimentell bestimmt Sänger, Phys. ZS. **27**, 556, 1926, für CH_4 das Dipolmoment Null.

Unter Berücksichtigung der schon von Langmuir[1]) und Rankine[2]) aufgezeigten starken Ähnlichkeit von Kr und CH_4, der Tatsache der Nachbarstellung von CH_4 mit NH_4 nach dem Hydridverschiebungssatz, der chemisch bekannten nahen Verwandtschaft von NH_4 und Rb sowie der periodischen Nachbarschaft von Rb mit Kr dürfte auch hinsichtlich der Ionisierungsspannung des CH_4 auf eine Ähnlichkeit mit der des Kr geschlossen werden. Durch Tabelle 2 wird diese Ähnlichkeit besonders stark zum Ausdruck gebracht.

Tabelle 2.

Eigenschaft	Kr	CH_4	Ne
Kritischer Druck (in Atm.)	54,3	54,9	26,86
Kritische Temperatur (K^0)	210	190,1	44,40
$a \cdot 10^5$ van der Waals	462	449	42,2
b van der Waals (cm^3)	39,6	35,6	17,0
r in Å (aus kritischen Daten) . . .	1,58	1,56	1,19
Molekularrefraktion (cm^3)	10,2	6,36	1,0

Auch Glockler[3]) hat bei seinen Betrachtungen[4]) den Gesichtspunkt der Ähnlichkeit zwischen Kr und CH_4 betont. Er ordnet CH_4 mit seinen mechanisch-thermischen Individualkonstanten so in die Reihe Ne, Ar, Kr ein, daß es zwischen Ar und Kr zu stehen kommt. Er spricht ihm Edelgascharakter zu und erhält extrapolatorisch aus der Eveschen Regel[5]) die Ionisierungsspannung des CH_4 zu 13,7 Volt.

Es scheinen uns also gewichtige theoretische Gründe dafür zu sprechen, daß für die Ionisierungsspannung des CH_4 ein höherer Wert als der von 9,5 Volt anzunehmen sei, um so mehr, da experimentelle Arbeiten in die gleiche Richtung weisen.

Versuchsanordnung und Methode. Bei einer Neubestimmung der Ionisierungsspannung des CH_4 wurde uns im Hinblick auf die durch die reaktionskinetischen Untersuchungen gegebene experimentelle Problemstellung die Gesamtstrom-Methode als die bestmögliche gewiesen. Diese Untersuchungen erfordern eine Elektronenröhre (Fig. 1), in denen ein einseitig mit Erdalkalioxyden ($BaO : CaF_2 = 10:1$) bedecktes Metallband (K) einer zylinderförmigen Platin-Netzanode (A) im Abstand von 1 bis 2 mm parallel gegenübersteht. Kathoden- und Anodenzuführungen (ε)

[1]) I. Langmuir, Journ. Amer. Chem. Soc. **41**, 1543, 1919.
[2]) A. O. Rankine, Nature **108**, 590, 1921.
[3]) G. Glockler, Journ. Amer. Chem. Soc. **48**, 2021, 1926.
[4]) Vgl. auch die nach Glockler gegebene Tabelle 2.
[5]) Eve, Nature **107**, 552, 1921.

durch Glas werden mit weißem Siegellack gedichtet. Innerhalb der Röhre verlaufen die Zuführungsdrähte (um sie vom Reaktionsraum möglichst fern zu halten) größtenteils in Glas. Die Kathodenzuführungen sind auf Glassockeln (*n*) montiert, die thermische Ausdehnung des Platinbandes, das durch Klemmen (*s*) (zwei kleine Messingbacken, die durch eine Schraube zusammengehalten werden) festgehalten wird, wird durch ein kleines Gewicht (*o*) straff gehalten. Wegen weiterer apparativer Einzelheiten muß auf frühere Arbeiten verwiesen werden[1]). Geheizt wird die Kathode durch auf niedere Spannung und hohe Stromstärke transformierten Wechselstrom. Ein Wechselstromamperemeter (*A*) (Fig. 2) gestattet,

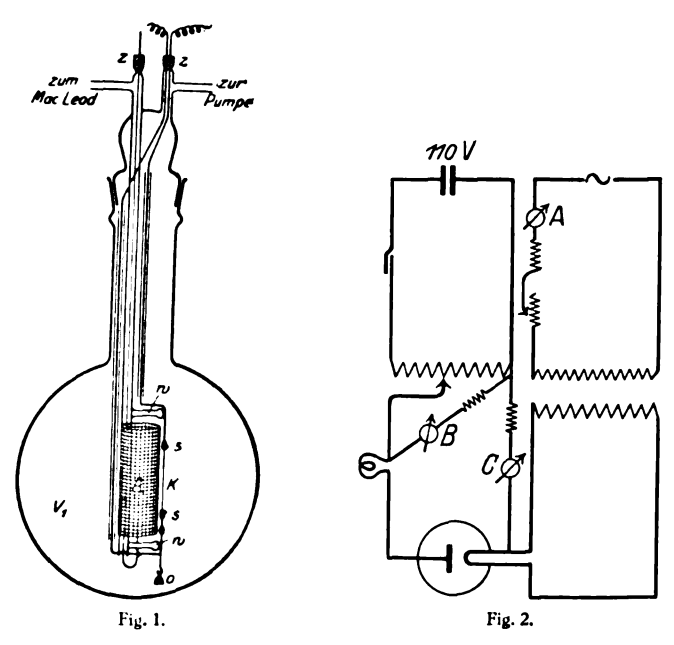


Fig. 1. Fig. 2.

den Strom im Primärkreis zu kontrollieren. Die zwischen den Elektroden angelegte Spannung wird durch ein Voltmeter (*B*) abgelesen, das eine Genauigkeit der Ablesung auf 0,05 Volt ermöglichte, und das mit einem Siemens & Halske-Präzisionsinstrument verglichen worden war. Die Stromstärke wurde an einem Präzisions-Milliamperemeter (*C*) abgelesen, das eine Empfindlichkeit von 10^{-7} Amp./Teilstrich besaß und durch entsprechende Shunts auf die Bereiche 10^{-6} bis 10^{-4} Amp. erweitert werden konnte.

[1]) G. M. Schwab und E. Pietsch, ZS. f. phys. Chem. **121**, 189, 1926; ZS. f. Elektrochem. **32**, 430, 1926.

Sind die verwendeten Gasdrucke genügend klein — sie betrugen bei unseren Versuchen etwa 10^{-2} mm — so sind aus dem Verlauf der Strom-Spannungs-Kurve die kritischen Potentiale abzulesen. Langmuir[1]) hat diese Methode besonders ausgebildet und gezeigt, daß bei Verwendung einer genügend heißen Glühelektronenquelle der Emissionsstrom durch die Raumladung begrenzt ist und proportional $V^{3/2}$ anwächst. Sobald nun die Ionisation einsetzt, nimmt der Strom ganz plötzlich zu und zwar weit weniger wegen des nunmehr auftretenden Ionenstromes, als infolge der Neutralisation der Raumladung durch die positiven Ionen, so daß der gesamte Emissionsstrom sich nunmehr von der Kathode loszulösen vermag. Das Auftreten weiterer Knicke bei steigender Spannung ist auf sprunghafte Erhöhung des Sättigungsstromes durch Auftreten neuer Ionengattungen zurückzuführen. Um den Einfluß von etwaigen störenden Raumladungserscheinungen auszuschalten, bzw. um ihr Nichtvorhandensein nachzuweisen, wurde die Stromspannungskurve teilweise bei steigender und fallender Spannung aufgenommen.

Im vorliegenden Falle war die Untersuchung insofern erschwert, als CH_4 in katalytischer Reaktion am Platinband[2]) nach

$$CH_4 = C + 2\,H_2$$

unter Bildung von Wasserstoff zerlegt wird, so daß eine Bestimmung der Ionisationsspannung des CH_4 im abgeschlossenen Gasvolumen nicht vorgenommen werden konnte. Glockler[3]) findet allerdings, daß CH_4 bei mäßigen Temperaturen nur am blanken Platinkontakt, nicht dagegen am oxydbedeckten Platinkontakt zerlegt wird. Dagegen sprechen durchaus unsere früheren bei 1373 bis 1551° K ausgeführten Versuche[2]), die sogar eine größenordnungsmäßig höhere Reaktionsgeschwindigkeit am oxydbedeckten Platinkontakt gegenüber der am blanken Platinkontakt ergeben. Leider gibt Glockler nirgends die Kathodentemperatur an, bei denen seine Versuche ausgeführt worden sind.

Infolge der Zersetzung des CH_4 wurden die Versuche in der Weise durchgeführt, daß man CH_4 aus einem Reservoir durch eine Drosselkapillare unter bestimmtem Druck in die Versuchsapparatur austreten und bei bestimmter konstanter Strömungsgeschwindigkeit durch die Elektronenröhre durchströmen ließ. Ein Pumpenaggregat (Volmerpumpe, Ölkapselvorpumpe) besorgten den kontinuierlichen Strom. Der Druck

---

[1]) I. Langmuir, Phys. Rev. (2) **2**, 457, 1913.

[2]) G. M. Schwab und E. Pietsch, l. c.

[3]) G. Glockler, Journ. Amer. Chem. Soc. **48**, 2021, 1926; Proc. Nat. Acad. Washington **10**, 155, 1924.

wurde mit einem Mc Leod-Manometer verfolgt. Bei der Temperatur flüssiger Luft gehaltene Fallen hielten nach Möglichkeit die Hg-Dämpfe aus dem Manometer und der Volmerpumpe von der Elektronenröhre fern. Das CH_4 wurde einer Bombe entnommen und durch mehrfache fraktionierte Destillation bei der Temperatur flüssiger Luft in der an anderer Stelle ausführlich beschriebenen Weise [1]) sorgfältigst gereinigt.

Ein gewisser Teil des CH_4 wurde natürlich auch bei Verwendung der Strömungsmethode zersetzt, wenngleich auch dieser Betrag durch eine besondere Kathodenkonstruktion weitgehend herabgesetzt werden konnte. Das Platinband von etwa 0,2 . 1,9 cm wurde in der Mitte beiderseits stark verjüngt, so daß an dieser Stelle der Widerstand besonders groß wurde und infolgedessen nur diese Stelle helle Rotglut zeigte. Sie allein wurde mit Erdalkalioxyd bedeckt, so daß hierdurch weitgehend eine punktförmige starke Elektronenquelle gewährleistet wurde. Jedoch wurde gerade die Anwesenheit von Wasserstoff wichtig für die Art unserer Potentialbestimmung.

In dem durchströmenden Methan-Wasserstoff-Gemisch werden neben den kritischen CH_4-Potentialen die kritischen Potentiale von H sowie H_2 zu erwarten sein. Nimmt man nun die Strom-Spannungs-Kurve im strömenden Gase auf, sperrt dann Gaszufuhr und Pumpenaggregat ab, zersetzt das in der Elektronenröhre eingesperrte Gas am erdalkalioxydbedeckten Platinkontakt bei konstant gehaltener Glühtemperatur und nimmt nach Einstellung des Druckgleichgewichts erneut die Strom-Spannungs-Kurve auf, so sollten nunmehr die eventuellen CH_4-Potentiale fortfallen. Vergleich beider Kurven sollte so eindeutig die kritischen CH_4-Potentiale erkennen lassen.

Ergebnisse. Als Vergleichspotential wurde seines ausgeprägten Charakters sowie seiner genauen Bestimmbarkeit wegen die Ionisierungsspannung des atomaren H ($H \rightarrow H^+$) gewählt und die übrigen Potentialwerte jeweils darauf bezogen. Die mitgeteilten Daten sind das Mittel aus zwei Versuchsreihen von je 7 bis 10 Einzelbestimmungen. Die Versuchsergebnisse sind in Tabelle 3 zusammengestellt und in Fig. 3 graphisch dargestellt.

Das Potential von 14,58 Volt trat in strömendem CH_4 mit absoluter Regelmäßigkeit auf. Seine Intensität war, wie zu erwarten, durchaus von der Strömungsgeschwindigkeit des CH_4 abhängig. In dem zersetzten Gase kam dieses Potential in den meisten Versuchen in Fortfall, nur in

[1]) G. M. Schwab und E. Pietsch, l. c.

Tabelle 3.

Kritische Spannung in Volt	Deutung
9,65 ± 0,4	Ionisierungsspannung des Hg-Atoms.
11,14 ± 0,1	Erste Anregung der H_2-Molekel (Beginn der Absorption bei $\sim$ 1050 Å).
12,49 ± 0,1	Kritisches Potential der H_2-Molekel.
13,59 ± 0,1	Ionisierungsspannung des H-Atoms.
14,58 ± 0,05	Ionisierungsspannung der CH_4-Molekel.
15,40 ± 0,05	Zerfallsschwelle der CH_4-Molekel.
16,29 ± 0,07	Ionisierungsspannung der H_2-Molekel.
18,22 ± 0,18	Dissoziation der H_2-Molekel + Ionisierung eines H-Atoms.

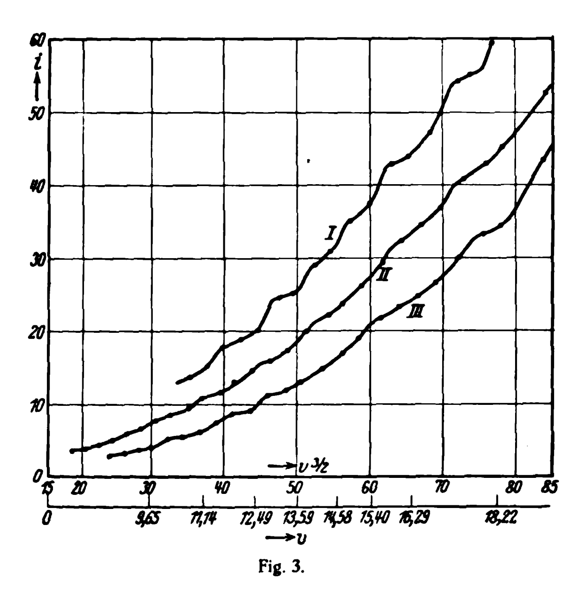


Fig. 3.

einigen war es eben schwach angedeutet. Hierfür läßt sich eine Erklärung geben. Während die Kathode an der verjüngten Stelle eine Temperatur von etwa 1100° C hat, liegt gegen das Ende zu nach beiden Seiten ein sehr beträchtlicher Temperaturabfall, so daß ein größeres Gebiet der Oberfläche eine Temperatur von etwa 500 bis 600° besitzt, worin ja ein Vorteil unserer Methode erblickt wird. Bei dieser Temperatur findet nun, wie erst neuerdings K. A. Hofmann und Groll[1]) zeigen konnten, zwischen Wasserstoff und fein verteiltem aktiven

[1]) K. A. Hofmann und H. Groll, ZS. f. angew. Chem. **40**, 282, 1927.

Kohlenstoff, der sich infolge Zersetzung des CH_4 in unseren Versuchen auf der Kathode niedergeschlagen hat, Rückbildung von CH_4 statt.

Interessant ist das Auftreten des Potentials bei 15,40 Volt. In einer früheren Untersuchung [1]) konnte sowohl nach einer Strömungs- als auch nach einer statischen Methode der Energieschwellenwert ermittelt werden, bei dem CH_4 durch Elektronenstoß spaltbar wird. Dieser kritische Wert wurde zu wenigstens 15, wahrscheinlich jedoch zu etwa 16 Volt, in erster Annäherung bestimmt und damit in guter Übereinstimmung mit dem für die homogene CH_4-Reaktion geforderten Wert gefunden. Diesen Energiebetrag bestimmten Schwab und der eine von uns seinerzeit unter Zugrundelegung der Bildungswärme von CH_4 aus Diamant und gasförmigem Wasserstoff mit rund 19 kcal [2]), der Sublimationswärme des festen Kohlenstoffs mit rund 150 kcal [3]) und der Dissoziationswärme des Wasserstoffs mit rund 80 kcal [4]) zu 329 kcal. Nehmen wir für die Dissoziationswärme des Wasserstoffs den durch die jüngsten Untersuchungen wesentlich gestützten Betrag von rund 100 kcal an, so errechnet sich die Spaltungsenergie der CH_4-Molekel zu 369 kcal = 15,7 Volt. Die hier vorliegende Untersuchung gestattet nun, diesen Energiewert in bester Übereinstimmung damit zu 15,40 Volt zu bestimmen. Dieses Potential, für das der im Wasserstoff-Methan-Gemisch vorliegende Wasserstoff nicht verantwortlich gemacht werden kann, ist, wie zu erwarten, infolge des Auftretens weiterer erheblicher H-Mengen, die bei dem durch 15,40 Volt-Elektronen ausgelösten CH_4-Zerfall frei werden und infolge deren Ionisation durch 13,5 Volt-Elektronen von starker Ionisation begleitet. Der Wert ist, was gleichfalls für seine Zugehörigkeit zu Methan spricht, eng an das Auftreten des 14,58 Volt-Wertes geknüpft. In dem zersetzten Gas tritt der Wert nur vereinzelt auf und dann nur in Gesellschaft mit dem schwach ausgebildeten 14,58 Volt-Potential, dessen Berechtigung in diesem Falle eben erwiesen wurde. Als weitere Möglichkeit für das Auftreten erhöhter Ionisation bei diesem Wert wäre der mit einer positiven Spaltungswärme der CH_4-Molekel gerade noch vereinbare Zerfall nach $CH_4 = C + H^+ + 3\,H + e$ zu diskutieren. Über den etwaigen Zerfall etwa nach $CH_4 = C^+ + 4\,H + e$ ist der nur unsicher bekannten

---

[1]) E. Pietsch, Dissert. Berlin 1926; G. M. Schwab und E. Pietsch, ZS. f. Elektrochem. **32**, 430, 1926.

[2]) Landolt-Börnstein, 5. Auflage, S. 1492.

[3]) K. Fajans, ZS. f. Elektrochem. **31**, 70, 1925; Chem. Ber. **55**, 2826, 1922; E. Ryschkewitsch, ZS. f. Elektrochem. **31**, 54, 1925.

[4]) I. Langmuir, Journ. Amer. Chem. Soc. **37**, 417, 1915; ZS. f. Elektrochem. **23**, 217, 1917.

Ionisationsenergie des C-Atoms [$\sim$ 12 Volt[1])] wegen keine ganz exakte Aussage zu machen. Prinzipiell möglich bleibt auch dieser Prozeß.

Daraus geht hervor, daß die Spaltung von Methan nicht bei der Ionisierungsspannung einsetzt, sondern das letztere nur an den Verlust eines Elektrons geknüpft sein dürfte, was nach neueren Anschauungen für die H_2-Molekel und die NH_3-Molekel durchaus zu erwarten ist. Die kritische Energiebreite von 14,4 — 15,2 Volt bei Glockler scheint darauf hinzudeuten, daß die beiden für CH_4 vorliegenden Potentiale in dieser Arbeit nicht getrennt worden sind.

Das 12,49-Potential muß dem Wasserstoff, und zwar mit großer Wahrscheinlichkeit der Molekel zugeordnet werden. Olson und Glockler[2]) bestimmen für die Molekel ein kritisches Potential bei 12,46 Volt, mit dem das von uns gefundene identisch sein dürfte. Das von den gleichen Autoren für das H-Atom gefundene Potential bei 12,68 Volt ($n = 4$ der Lyman-Serie) dürfte wegen der damit bedingten hohen Fehlergrenze nicht für unser Potential heranzuziehen sein.

Das 11,14-Volt-Potential glauben wir dem Wasserstoff zuordnen zu dürfen und nicht dem Vorgange von Kistiakowsky[3]) folgen zu müssen, der es dem Stickstoff, und zwar jedenfalls dem N-Atom, zuschreibt. Wir können seine Angaben nicht für schlüssig halten, wenngleich auch Stickstoff selbst dieses Potential zeigt. Unsere Versuche wurden nun mit sorgfältigst entgastem Gefäß- und Elektrodenmaterial ausgeführt. Wenn dann außerdem bei längeren Versuchsreihen Methanfüllung auf Methanfüllung folgt und inzwischen die Elektronenröhre niemals mit der atmosphärischen Luft (Stickstoff) kommunizieren konnte, und wenn das 11,14-Volt-Potential dann stets in gleicher Intensität auftritt, ohne daß ein anderes Stickstoffpotential sich bemerkbar macht — nur bei drei Versuchen, die kurz nach Kommunikation des Röhreninnern mit der Atmosphäre ausgeführt worden waren, war das Ionisationspotential des Stickstoffs bei 17,05 Volt angedeutet —, so glauben wir dieses Potential unbedingt für Wasserstoff in Anspruch nehmen zu müssen. Im Hinblick hierauf wurden einige Versuche so angestellt, daß nach Zersetzung des eingefüllten CH_4 das Gas etwa drei Stunden in Berührung mit der glühenden Kathode gehalten wurde und während dieser Zeit mehrere Versuchs-

---

[1]) Den Wert $C \rightarrow C^+$ bei $\sim$ 12 Volt siehe de Boer, van Arkel, ZS. f. Phys. **41**, 35, 1927.

[2]) A. R. Olson und G. Glockler, Proc. Nat. Acad. Washington **9**, 122, 1923.

[3]) G. Kistiakowsky, Journ. phys. chem. **30**, 1356, 1926; H. S. Taylor und G. Kistiakowsky, ZS. f. phys. Chem. **125**, 341, 1927.

reihen zur Bestimmung der Potentiale der eventuell frei werdenden weiteren Gase aufgenommen wurden. In diesen Versuchen ergab sich niemals das Auftreten eventuell weiterer Stickstoffpotentiale — das 17,05-Volt-Potential trat auch in diesem Versuche nicht auf — dagegen das CO-Potential. Nach einer freundlichen Privatmitteilung von Herrn Schwab-Würzburg schließt dieser aus Untersuchungen des katalytischen NH_3-Zerfalls, daß das Adsorptionsvermögen von Stickstoff an Platin dem von Wasserstoff größenordnungsmäßig nachsteht, was gleichfalls gegen das Auftreten von Stickstoff in der Versuchsanordnung spricht.

Das 9,65-Volt-Potential war sehr schwach ausgebildet und nur bei Fehlen der Kühlung mittels flüssiger Luft stärker. Der Wert ist nur aus den ausgeprägteren Werten als Mittelwert erhalten worden. Seine relative Ungenauigkeit ist aus seiner geringen Intensität zu erklären. Gegen die Annahme dieses Potentials als CH_4-Potential spricht außer seiner geringen und von der Art der Kühlung abhängigen Intensität sein regelmäßiges Auftreten unabhängig von der CH_4-Spaltung.

Ein weiteres Potential trat bei etwa 5 Volt auf. Jedoch liegen unsere Meßpunkte in diesem Gebiet zu wenig dicht, um dieses Potential genauer anzugeben. Es dürfte sich um die Hg-Anregung bei 4,68 Volt (theoretisch) handeln.

Dissoziationswärme der H_2-Molekel. Für das Auftreten von H^+-Ionen sind in der gegebenen Versuchsanordnung drei Möglichkeiten vorhanden:

1. Thermische Dissoziation der Molekel am Glühdraht und Ionisation der einzelnen Atome durch 13,5-Volt-Elektronen.

2. In sekundärer Reaktion nach Kallmann und Bredig[1]) gemäß

$$H_2^+ + H_2 = H_1^+ + H_1 + H_2.$$

3. Nach letzteren Autoren besteht für H_1^+ ferner die Bildungsmöglichkeit durch einen Primärakt. Die Überlegungen von Blackett und J. Franck[2]) über die bei der Dissoziation der H_2-Molekel ablaufenden Prozesse lassen es gleichfalls als sehr wahrscheinlich erscheinen, daß die Dissoziation nicht in der bloßen Trennung der Atome durch Abstoßung der Kerne sowie adiabatischer Zurückführung der gestörten Atome in normale Atome resultiert, sondern daß möglicherweise das eine der Atome in einen höheren Quantenzustand übergeführt wird. Nimmt man

---

[1]) H. Kallmann und M. Bredig, ZS. f. Phys. **34**, 736, 1925.

[2]) P. M. S. Blackett und J. Franck, ebenda **34**, 389, 1925; s. ferner J. Franck und P. Jordan, Handb. d. Physik XXIII, S. 754, 1926.

nun primäre Bildung von H_1^+-Ionen und Dissoziation der Molekel als gekoppelten Vorgang an, so wird der erforderliche kritische Energiewert unter Zugrundelegung des für die Dissoziation aus anderen Bestimmungen wahrscheinlich gemachten Wertes[1]), von 4,2 bis 4,5 Volt berechnet, aus

$$D_{H_2} + J_H = 4{,}2 \text{ (bis } 4{,}5) + 13{,}5 = 17{,}7 \text{ (bis } 18{,}0) \text{ Volt}$$

betragen.

In vorliegender Untersuchung nehmen wir das kritische Potential von 18,22 ± 0,18 Volt für dessen Prozeß in Anspruch und können nun rückwärts eine Aussage über die nicht eindeutig festgelegte Dissoziationswärme der H_2-Molekel machen. Es ist:

$$D_{H_2} = (18{,}22 \pm 0{,}18) - J_H = 4{,}63 \pm 0{,}18 \text{ Volt} = 106{,}7 \pm 4 \text{ kcal.}$$

Dieser Wert ist in guter Übereinstimmung mit den beiden neuesten Bestimmungen der Dissoziationswärme der H_2-Molekel durch Bodenstein und Jung[2]), die unter Benutzung der experimentellen aus der HBr-Reaktion erschlossenen Daten zu 106,7 ± 3 kcal kommen, und durch Witmer[3]), der aus den Daten des ultravioletten Bandenspektrums und der kritischen Potentiale diese Energie zu 100,1 bis 103,8 kcal errechnet.

Der Notgemeinschaft der Deutschen Wissenschaft danken wir ergebenst für die uns so bereitwilligst gewährte Unterstützung.

Dem Werke Nobelshof der Deutschen Petroleum-Gesellschaft, insbesondere Herrn Prof. Dr. E. H. Riesenfeld, danken wir für das uns freundlichst überlassene 99 %ige Methan.

Herrn Prof. Dr. M. Bodenstein, in dessen Institut die Untersuchung ausgeführt werden konnte, sind wir für sein stets wohlwollendes Interesse an unserer Arbeit zu ergebenstem Dank verpflichtet.

Berlin, Physik.-Chem. Institut d. Universität, 1. April 1927.

---

[1]) Vgl. die ausführliche Zusammenstellung in Gmelin, Handb. d. anorg. Chemie, 8. Aufl., System-Nr. 1, „Wasserstoff".

[2]) M. Bodenstein und G. Jung, ZS. f. phys. Chem. **121**, 127, 1926.

[3]) E. E. Witmer, Proc. Nat. Acad. Washington **12**, 238, 1926; H_2-Dissoziationswärme; s. ferner K. Wohl, ZS. f. Elektrochem. **30**, 49, 1924.

Die Intensitätsverteilung in dem Spektrum der γ-Strahlen von Ra C.

Von **D. Skobelzyn** in Leningrad.

Mit 17 Abbildungen. (Eingegangen am 4. April 1927.)

Die in der Wilsonschen Wolkenkammer von einem schmalen γ-Strahlbündel erzeugten β-Strahlenbahnen wurden bei Anwesenheit eines magnetischen Feldes stereoskopisch photographiert. Für etwa 160 unter bestimmten Bedingungen ausgestrahlte Rückstoßelektronen sind die $H\varrho$-Werte gemessen worden. Für jeden Rückstoßstrahl ist auch der Rückstoßwinkel ϑ mit Hilfe eines Stereokomparators bestimmt worden. Auf Grund dieser Messungen sind die reduzierten, der primären Frequenz eindeutig zugeordneten (dem Winkel $\vartheta = 0$) entsprechenden Werte von $H\varrho_{max}$ berechnet worden. Aus der statistischen Verteilung dieser $H\varrho_{max}$-Werte, welche in voller Übereinstimmung mit dem bekannten γ-Linienspektrum gefunden wurde, sind Schlüsse auf die Intensitätsverteilung in dem primären γ-Spektrum gezogen.

Einleitung. Die Wellenlängen der stärkeren Linien des γ-Strahlenspektrums sind von Ellis mit großer Genauigkeit bestimmt. Wenn wir auch von den Wellenlängen der harten γ-Strahlen sprechen können, so hat es doch bis jetzt das Experiment in diesem Gebiet nicht mit „Wellen“, sondern mit „Quanten“ zu tun, deren Eigenschaften den eigentlichen Gegenstand der Spektroskopie der γ-Strahlen bilden. Diese Eigenschaften sind insofern dem Experiment zugänglich, als sie sich in den Quantenvorgängen der Wechselwirkung der Strahlung mit der Materie äußern. Es sind zwei Arten solcher Vorgänge zu unterscheiden — der schon längst bekannte und in den Versuchen mit Röntgenstrahlen vielseitig untersuchte Mechanismus der photoelektrischen Absorption und der in neuester Zeit entdeckte Comptonsche Mechanismus der Streuung.

Die photoelektrischen Wirkungen haben als Hauptquelle unserer Kenntnisse über das γ-Strahlenspektrum gedient, nachdem es Ellis gelungen war, eine eindeutige Beziehung zwischen diesem primären Frequenzspektrum und dem sekundären, durch Umwandlung in den inneren Elektronenniveaus der schweren Elemente erzeugten Geschwindigkeitsspektrum der Photoelektronen festzustellen. Wenn auch diese Methode sich als außerordentlich erfolgreich erwiesen hat, kann man doch bis jetzt die Frage nach der Struktur des γ-Spektrums nicht als endgültig beantwortet ansehen. Eine neue Methode, das Problem zu lösen, kann auf Beobachtungen

derjenigen Erscheinungen aufgebaut werden, welche zurzeit gewöhnlich als Comptoneffekt bezeichnet werden.

Einige Schlüsse können auf indirektem Wege gezogen werden, indem die auf Grund bestimmter Hypothesen über die Spektralverteilung nach der Theorie des Comptoneffektes berechneten Werte des Schwächungskoeffizienten mit dem experimentellen Befund verglichen werden[1]).

Eine viel nähere Information könnte aber erzielt werden, wenn die Geschwindigkeitsverteilung in dem Spektrum der sekundären β-Strahlung, welche mit dem Comptonschen Streuprozeß eng verbunden ist, bekannt wäre. Es kann als festgestellt angesehen werden, daß die von harten γ-Strahlen bei Elementen von niedrigen Atomnummern sekundär ausgelösten Elektronen fast ausschließlich die streuenden Comptonelektronen sind, welche infolge des Rückstoßes ausgeschleudert werden. Die Daten über die Geschwindigkeitsverteilung dieser Rückstoßelektronen, welche die bis jetzt ausgeführten Messungen ergeben haben, sind aber ungenügend. Die für photoelektrische Messungen mit Erfolg verwendete Methode kann, wie es scheint, in diesem Falle aus Intensitätsgründen nicht angewandt werden.

Als ein Ergebnis unserer früheren Beobachtungen hat es sich herausgestellt[2]), daß die Wilsonsche Nebelmethode zur quantitativen Geschwindigkeitsuntersuchung der schnellen β-Strahlen angewandt werden kann. In der vorliegenden Arbeit haben wir versucht, diesen Weg der experimentellen Lösung des Problems zu betreten.

Von vornherein ist es ersichtlich, daß der Grad der Präzision, welcher von diesen Messungen zu erwarten ist, die Genauigkeitsgrenze der spektrographischen Methode nicht erreichen kann. Der Nachteil der gewählten Methode wird jedoch in gewissem Maße dadurch kompensiert, daß die Erscheinung in elementarer Form beobachtet wird und die Werte der Geschwindigkeiten der einzelnen Elektronen nach Größe und Richtung (bei Stereoskopaufnahmen) ermittelt werden können.

Wenn aber diese Daten zur Verfügung stehen, so ist auch hier, wie beim Photoeffekt, eine eindeutige Zuordnung der gemessenen Elektronengeschwindigkeit zu der Frequenz des primären Quants möglich.

---

[1]) N. Ahmad and E. Stoner, Proc. Roy. Soc. **106**, 8, 1924; N. Ahmad, Proc. Roy. Soc. **109**, 206, 1925.
[2]) ZS. f. Phys. **28**, 278, 1924.

Es ist nämlich nach der Theorie von Debye-Compton die Energie E des Rückstoßelektrons durch folgende Beziehung mit der primären Frequenz verbunden [1]:

$$\frac{E}{h\nu} = \frac{2\alpha}{1 + 2\alpha + (1+\alpha)^2 \operatorname{tg}^2 \vartheta} \quad \text{(D.-C.)},$$

wo

$$\alpha = \frac{h\nu}{mc^2}$$

[m = Masse des Elektrons, ν = primäre Frequenz, ϑ = dem Winkel, welchen die Richtung des Rückstoßes mit der Richtung des primären Strahles bildet (der Rückstoßwinkel)].

Aus dieser Gleichung kann die Frequenz berechnet werden, wenn E und ϑ bekannt sind.

Die angeführte Gleichung ist einer gründlichen experimentellen Prüfung noch nicht unterworfen worden. Die bis jetzt gewonnene experimentelle Bestätigung ist eher als qualitativ anzusehen [2].

Es muß aber betont werden, daß diese Gleichung nur auf den Erhaltungssätzen beruht, und daß also die Gesamtheit der neuesten Ergebnisse im Gebiet der Strahlungserscheinungen sehr stark zu ihren Gunsten spricht.

Alle folgenden Betrachtungen beruhen auf der Annahme, daß jede in der Wilsonschen Kammer beobachtete, im Gase entstandene Elektronenbahn (als Rückstoßstrahl) einem zerstreuten Quant der γ-Strahlung entspricht [3].

Aus der statistisch ermittelten Geschwindigkeitsverteilung dieser Elektronen können dann unbedingte und sichere Schlüsse auf die Intensitätsverhältnisse in dem primären γ-Spektrum gezogen werden.

Die üblichen, bis jetzt angewandten Methoden der Intensitätsmessung haben sich als nicht genügend erwiesen.

Um die Angaben der photographischen oder der Ionisationsmethode für die Schätzung der Intensität der verwendeten Strahlung ausnutzen zu

---

[1]) A. H. Compton, Phys. Rev. **21**, 483, 1923.

[2]) Eine neue Prüfung an Rückstoßelektronen von sehr kleiner Geschwindigkeit ist in den letzten Tagen von P. Lukirsky durchgeführt und dem 5. Kongreß der russischen Physiker im Dezember 1926 vorgetragen.

[3]) Es ist von A. H. Compton und A. W. Simon (Phys. Rev. **25**, 309, 1925) durch Nebelkammeruntersuchung direkt gezeigt worden, daß schon bei härteren Röntgenstrahlen (effektive Wellenlänge 0,13 Å) der Photoeffekt im Vergleich zum Comptoneffekt unbedeutend ist, indem nämlich in diesem Falle die Zahl der im Gase sekundär ausgelösten Photoelektronen nur etwa 1,5 % der Zahl der Rückstoßelektronen beträgt.

können, muß als Funktion der Wellenlänge bekannt sein: 1. in welchem Verhältnis der beobachtete Effekt (die Schwärzungsdichte der photographischen Platte oder der Ionisationsstrom) zu der diesen Effekt hervorrufenden absorbierten Energie der gemessenen Strahlung steht, und 2., welcher Teil der gesamten zu dem gegebenen Spektralintervall gehörenden primären Intensität in diesen Messungen wirksam ist.

Was diese Fragen anbetrifft, so werden meist einfache, aber wie es scheint, doch nicht sicher begründete und einander widersprechende Ansätze gemacht. So betrachtet z. B. N. Ahmad[1]) die von Ellis photographisch registrierten Intensitäten als proportional den wahren Intensitäten des γ-Linienspektrums. Nach K. W. F. Kohlrausch müssen die ersteren mit einem Faktor, der mit abnehmender Wellenlänge proportional $\frac{1}{\lambda^3}$ zunimmt, multipliziert werden, um die primären Intensitäten zu erhalten[2]). Dagegen hat A. Smekal[3]) die Meinung ausgesprochen, daß zwischen den von Ellis beobachteten Intensitäten der β-Emission (im Falle des natürlichen Spektrums) und der Stärke der primären γ-Linien keine systematische Abhängigkeit existiert.

In unserer Methode liefert die Statistik der Rückstoßelektronen unmittelbar die Spektralverteilung der zerstreuten Quanten. Um aus dieser Verteilung die spektrale Zusammensetzung der primären Strahlen zu ermitteln, müssen Ansätze über die Wahrscheinlichkeit der Streuung gemacht werden.

Obschon eine ganz sichere Grundlage für solche Ansätze bis jetzt fehlt, scheint es doch, daß die von Compton vorgeschlagene Lösung des Problems sich dem wirklichen Sachverhalt ziemlich nahe anpaßt und als erste Annäherung dienen kann. Vor allem aber ist zu erwarten, daß der Koeffizient der Streuung in dem betrachteten Spektralintervall nicht sehr wellenlängenempfindlich ist, daß also die im primären Spektrum vorhandene Verteilung durch die in den hier besprochenen Experimenten direkt beobachtbare sekundäre Verteilung ziemlich nahe wiedergegeben wird.

Die Versuchsanordnung. Die Experimentalanordnung ist in ihren Grundzügen in der Fig. 1 wiedergegeben.

---

[1]) l. c. S. 218.

[2]) Phys. ZS. **28**, 2, 1927. Die Anwendbarkeit des gewöhnlichen Absorptionsgesetzes wird von dem Autor nur in bezug auf die Fremderregung vermutet. Im wesentlichen aber stimmen die in diesem Falle beobachteten relativen Intensitäten mit den Intensitäten des natürlichen β-Linienspektrums überein.

[3]) Ann. d. Phys. **81**, 399, 1926.

Es ist näm...
des Rückstoßel...
verbunden [1]):

wo

[m = Masse ...
welchen die R...
Strahles bildet

Aus diese...
und ϑ bekannt

Die ang...
Prüfung noch
perimentelle ...

Es muß
haltungssätze...
im Gebiet der

Alle fol...
der Wilson...
bahn (als R...
spricht [3]).

Aus d...
Elektronen ...
verhältnisse

Die ...
haben sich

Um d...
für die Sch...

---

1) A.

2) Ei...
keit ist in ...
der russisch...

3) E...
durch Ne...
Röntgenstr...
Comptone...
Gase sekun...
elektronen

... Weise

Nach Ablauf von 0,2 bis 0,3 sec wurden beide Verschlüsse wieder ge-ssen. Für die Regulierung der Zeitintervalle diente eine Atwoodsche maschine.

Für die Stereoskopaufnahmen dienten zwei mit ihren Achsen in einen tand von 7,5 cm parallel eingestellte Zeisssche „Unar"-Objektive 1,5 cm Öffnung, 13,6 cm Brennweite).

Die Aufnahmen wurden durchweg unter der Wirkung eines senkrecht Strahlenbündel und parallel der optischen Achse des photographischen parates gerichteten magnetischen Feldes durchgeführt. Die für die zeugung des Feldes (von durchschnittlich etwa 1000 Gauß Stärke) nötige ktrische Leistung, welche zusammen mit der zur Belichtung benutzten, va 20 kW betrug, wurde auf kurze Zeit (2 bis 3 sec) dem Netz ent-mmen, indem der schon vorher gezündete Beleuchtungsbogen vom Ballast-derstand auf die das Magnetfeld erzeugende Spule umgeschaltet wurde. ie Aufnahmen erfolgten in Intervallen von 10 bis 15 Minuten. Die oule mußte jedesmal von dem Expansionsapparat entfernt werden, da sonst ie durch sie bedingte Erwärmung der Kammerwände schädlich wirkte.

Um die Stärke des Magnetfeldes zu bestimmen, wurde jedesmal die tromkurve mit Hilfe eines besonders konstruierten registrierenden Ampere-meters auf einer rotierenden Trommel aufgenommen. Dies registrierende Meßinstrument war unmittelbar in Gauß graduiert.

Ein Zentimeter seiner Skale (für die mittleren Werte der Stromstärke) entsprach etwa 3 % der Feldstärke; die Feldstärke war bis auf 1,5 % genau zu ermitteln.

Es sind bis jetzt insgesamt 200 stereoskopische Aufnahmen gemacht worden, von welchen aber einige für die Messungen nicht benutzt werden konnten.

Die Krümmungsmessungen. Es wurden verschiedene Methoden für die Ausmessung des Krümmungsradius der Bahnen erprobt. Am zweck-mäßigsten erwies sich folgendes einfache Meßverfahren. Die Aufnahmen wurden mit einer etwa zehnfachen Vergrößerung auf ein Blatt Papier projiziert und dann „abgezeichnet", indem eine große Anzahl dicht an-einander liegender Punkte der Bahn mit Bleistift markiert wurden. Durch Auflegen einer Pause mit eingezeichneten Kreisen von verschiedenen Radien konnte der passende Krümmungsradius leicht bestimmt werden. Die Zeichnungen sind in Fig. 2 bis 6 wiedergegeben.

Die Untersuchung ergab folgendes:

Ist die Energie des Elektrons genügend groß, so ist die Bahnkurve von dem in der Nebelkammer befindlichen Gase so wenig beeinflußt, daß

Als Quelle der γ-Strahlen diente teils ein Präparat von $RaBr_2$ (15 mg Ra-Element), Anordnung 1, teils stärkere Emanationspräparate[1] (etwa 100 mg Ra-Äquivalent), Anordnung 2.

Für die Aussonderung des Strahlenbündels dienten Bleiblöcke, deren Abmessungen in der Figur angegeben sind und deren Abstände (sowie die Breite der Spalte) in den verschiedenen Beobachtungsserien mit der Emanation als Quelle (Anordnung 2) variiert wurden. Die Strahlen wurden immer durch 3 mm Blei gefiltert. Das Filter wurde meistens gerade vor

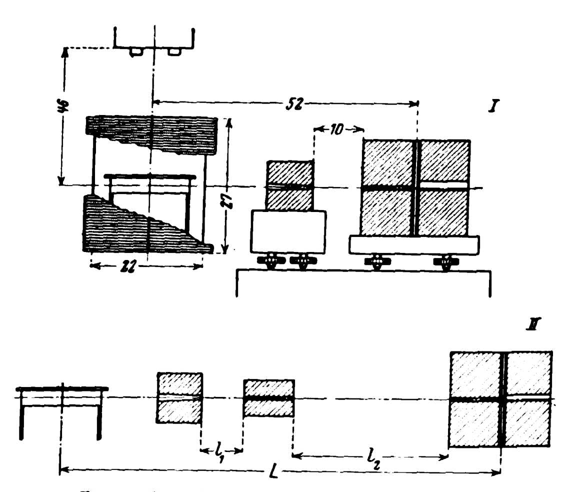


Fig. 1. (Die Abmessungen sind in cm gegeben.)

das Präparat gestellt (wie es in der Figur gezeichnet ist). Als Expansionsapparat diente eine der von C. T. R. Wilson im Jahre 1912 angewandte ähnliche Kammer. Zur Belichtung wurde eine Bogenlampe mit Effektkohlen nach Bremer (Conradty, chromo „Noris") benutzt, welche auf kurze Zeit mit etwa 100 Amp. belastet wurde.

Ein schwach konvergentes, dem γ-Strahlenbündel entgegengerichtetes Lichtbündel von etwa 1 cm Breite wurde durch die Wolkenkammer geschickt, nachdem die Expansion schon erfolgt war. Dieses wurde durch einen elektromagnetisch ausgelösten Verschluß von Thornton Pickar bewerkstelligt. Ein anderer Verschluß öffnete gleichzeitig die photographischen Objektive.

[1]) Diese Präparate, welche im Staatlichen Radiuminstitut in Leningrad angefertigt waren, wurden mir von Herrn L. V. Myssowsky in liebenswürdiger Weise überlassen.

Nach Ablauf von 0,2 bis 0,3 sec wurden beide Verschlüsse wieder geschlossen. Für die Regulierung der Zeitintervalle diente eine Atwoodsche Fallmaschine.

Für die Stereoskopaufnahmen dienten zwei mit ihren Achsen in einen Abstand von 7,5 cm parallel eingestellte Zeisssche „Unar"-Objektive (1 : 4,5 cm Öffnung, 13,6 cm Brennweite).

Die Aufnahmen wurden durchweg unter der Wirkung eines senkrecht zum Strahlenbündel und parallel der optischen Achse des photographischen Apparates gerichteten magnetischen Feldes durchgeführt. Die für die Erzeugung des Feldes (von durchschnittlich etwa 1000 Gauß Stärke) nötige elektrische Leistung, welche zusammen mit der zur Belichtung benutzten, etwa 20 kW betrug, wurde auf kurze Zeit (2 bis 3 sec) dem Netz entnommen, indem der schon vorher gezündete Beleuchtungsbogen vom Ballastwiderstand auf die das Magnetfeld erzeugende Spule umgeschaltet wurde. Die Aufnahmen erfolgten in Intervallen von 10 bis 15 Minuten. Die Spule mußte jedesmal von dem Expansionsapparat entfernt werden, da sonst die durch sie bedingte Erwärmung der Kammerwände schädlich wirkte.

Um die Stärke des Magnetfeldes zu bestimmen, wurde jedesmal die Stromkurve mit Hilfe eines besonders konstruierten registrierenden Amperemeters auf einer rotierenden Trommel aufgenommen. Dies registrierende Meßinstrument war unmittelbar in Gauß graduiert.

Ein Zentimeter seiner Skale (für die mittleren Werte der Stromstärke) entsprach etwa 3 % der Feldstärke; die Feldstärke war bis auf 1,5 % genau zu ermitteln.

Es sind bis jetzt insgesamt 200 stereoskopische Aufnahmen gemacht worden, von welchen aber einige für die Messungen nicht benutzt werden konnten.

Die Krümmungsmessungen. Es wurden verschiedene Methoden für die Ausmessung des Krümmungsradius der Bahnen erprobt. Am zweckmäßigsten erwies sich folgendes einfache Meßverfahren. Die Aufnahmen wurden mit einer etwa zehnfachen Vergrößerung auf ein Blatt Papier projiziert und dann „abgezeichnet", indem eine große Anzahl dicht aneinander liegender Punkte der Bahn mit Bleistift markiert wurden. Durch Auflegen einer Pause mit eingezeichneten Kreisen von verschiedenen Radien konnte der passende Krümmungsradius leicht bestimmt werden. Die Zeichnungen sind in Fig. 2 bis 6 wiedergegeben.

Die Untersuchung ergab folgendes:

Ist die Energie des Elektrons genügend groß, so ist die Bahnkurve von dem in der Nebelkammer befindlichen Gase so wenig beeinflußt, daß



innerhalb einer „freien Weglänge" (d. h. zwischen zwei Einzelstreuungen, welche schon bemerkt werden können) die Projektion dieser Bahnkurve

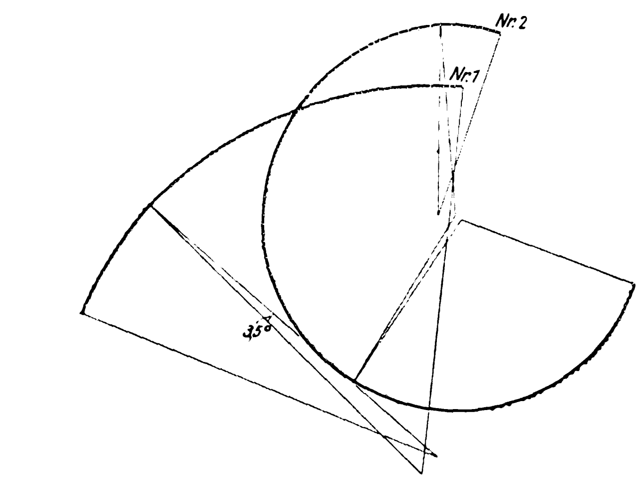


Fig. 2.

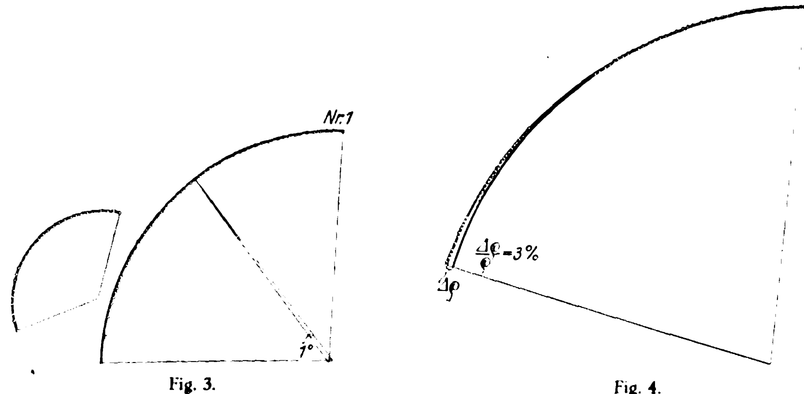


Fig. 3. Fig. 4.

Fig. 2 (entspr. d. Fig. 11).

1. $\psi = 4^0$, $\vartheta = 4^0$, $H\varrho = 6600$, $E = 1530$ kV, $H\varrho_m = 6650$.
2. $\psi = 4^0$, $\vartheta = 10^0$, $H\varrho = 3260$, $E = 595$ kV, $H\varrho_m = 3390$.

Fig. 3 (entspr. d. Fig. 7).

1. $\psi = 8^0$, $\vartheta = 8^0$, $H\varrho = 4350$, $E = 890$ kV, $H\varrho_m = 4500$.
2. $\psi = 10^0$, $\vartheta = 13^0$, $H\varrho = 1640$, $E = 200$ kV, $H\varrho_m = 1770$.

Fig. 4 (entspr. d. Fig. 10).

$\psi = 2^0$, $\vartheta = 7^0$, $H\varrho = 5950$, $E = 1350$ kV, $H\varrho_m = 6150$.

auf der Aufnahme einen glatten Kreisbogen bildet, welcher so regelmäßig ist, daß sein Krümmungsradius bis auf 2 bis 3 % genau bestimmt

werden kann[1]) (vorausgesetzt, daß ein Bogen von genügender Länge, von etwa 60 bis 90°, wie z. B. in Fig. 10 vorliegt). Die Meßgenauigkeit hängt wesentlich von der Länge der ungestörten Bogenstrecke, welche zur Verfügung steht, ab.

Beträgt die Geschwindigkeit mehr als 1000 kV (und das ist für die stärkeren γ-Linien der Fall), so ist die mittlere „freie Weglänge"

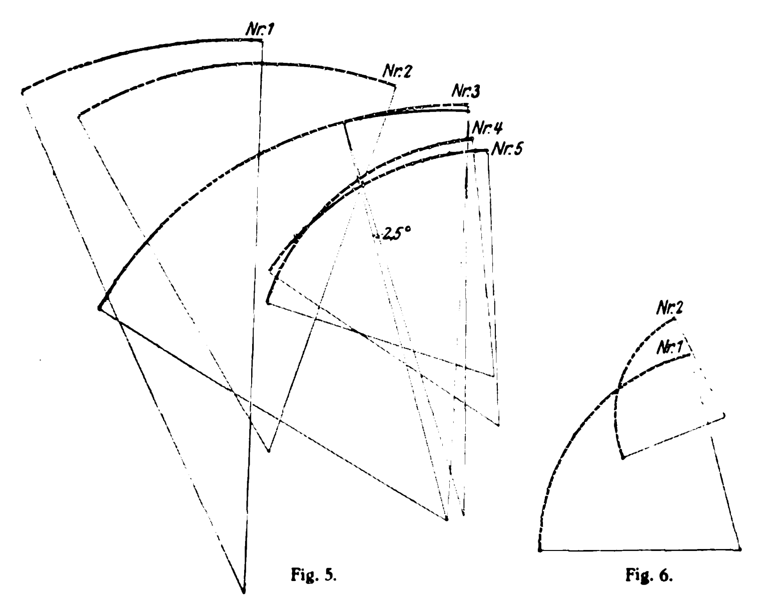


Fig. 5. Fig. 6.

Fig. 5 (entspr. d. Fig. 8).

1. $\psi = 6^0$, $\vartheta = 6^0$, $H\varrho = 9300$, $E = 2330$ kV, $H\varrho_m = 9600$.
2. $\psi = 3^0$, $\vartheta = 15^0$, $H\varrho = 6550$, $E = 1520$ kK, $H\varrho_m = 7500$.
3. $\psi = 6^0$, $\vartheta = 10^0$, $H\varrho = 6900$, $E = 1620$ kV, $H\varrho_m = 7300$.
4. $\psi = 3^0$, $\vartheta = 7^0$, $H\varrho = 4000$, $E = 790$ kV, $H\varrho_m = 4070$.
5. $\psi = 5^0$, $\vartheta = 8^0$, $H\varrho = 4650$, $E = 980$ kV, $H\varrho_m = 4800$.

Fig. 6 (entspr. d. Fig. 9).

1. $\psi = 9^0$, $\vartheta = 14^0$, $H\varrho = 3640$, $E = 700$ kV, $H\varrho_m = 3880$.
2. $\psi = 12^0$, $\vartheta = 26^0$, $H\varrho = 2030$, $E = 280$ kV.

Die Kreisbogen entsprechen den in Fig. 7 bis 11 mit kleinen Pfeilen verzeichneten Bahnen.

schon so groß, daß die Einzelstreuung sich als sehr wenig störend erweist[2]).

---

[1]) In günstigen Fällen, von welchen einer in Fig. 10 vorliegt, können diese Messungen wohl noch genauer durchgeführt werden.

[2]) In diesem Geschwindigkeitsgebiet werden kurze β-Strahlenbahnen, deren Krümmung annähernd bestimmt werden kann, nur dann beobachtet, wenn das Elektron unter solchen Umständen ausgestrahlt wird, daß nur eine kurze Anfangs-

Wenn die Energie des Elektrons abnimmt, so wächst die Anzahl der Einzelstreuungen schnell an [1]).

Das Auftreten der Einzelstreuung, welche sich als ein Knick der Bahnkurve äußert, kann wohl jedes Mal aufgedeckt werden, auch wenn

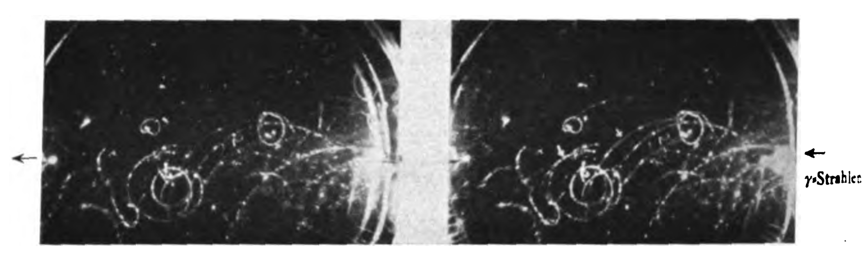


Fig. 7. $H = 1140$.

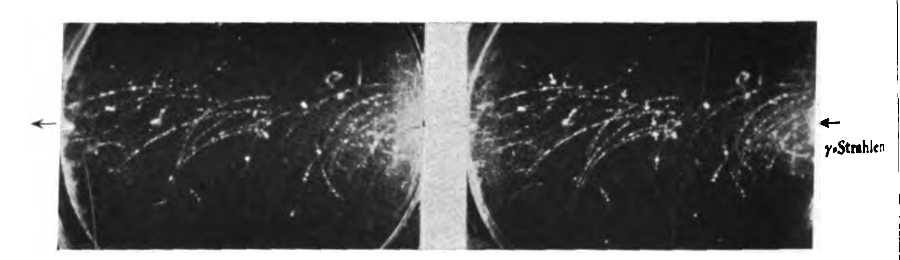


Fig. 8. $H = 1030$.

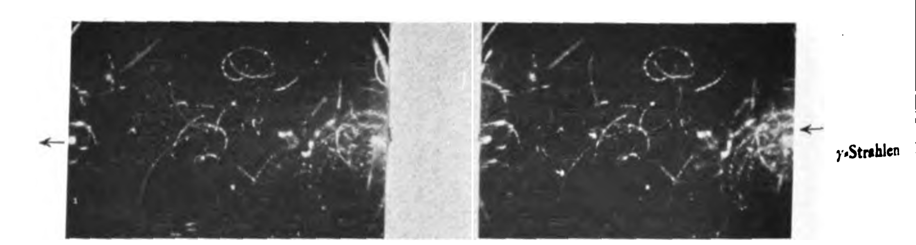


Fig. 9. $H = 1100$.
Verkleinerung etwa im Verhältnis 1 : 3,1.
Die Richtung der Geschwindigkeit — gegen den Uhrzeiger.

strecke der Bahn in dem belichteten Gebiet liegt. Bei den hier in Betracht kommenden Anfangsrichtungen (siehe weiter unten) sind es nur seltene Ausnahmefälle.

[1]) Da für die Genauigkeit der Messung die Winkelgröße der Bogenlänge maßgebend ist, so wird das Anwachsen des mittleren Meßfehlers, welches parallel mit der Verkleinerung der „freien Weglänge" geht, in gewissem Maße dadurch kompensiert, daß gleichzeitig der Krümmungsradius abnimmt.

der betreffende Winkel sehr klein ist, vorausgesetzt, daß die Aufnahmen die Bahnkurve genügend scharf definieren [1]).

Auf der Fig. 3 sieht man eine Bahn, bei welcher die durch eine Einzelstreuung bewirkte Ablenkung des β-Strahles in der Projektions-

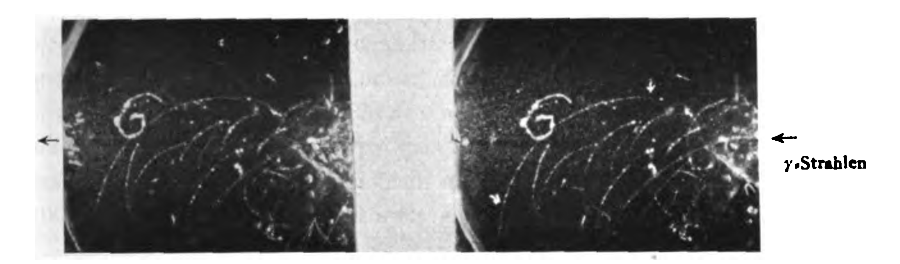


Fig. 10. $H = 1030$.

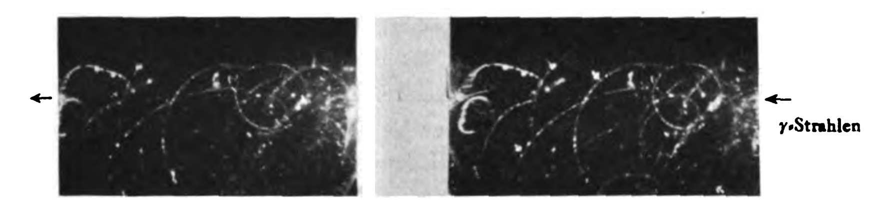


Fig. 11. $H = 1050$.

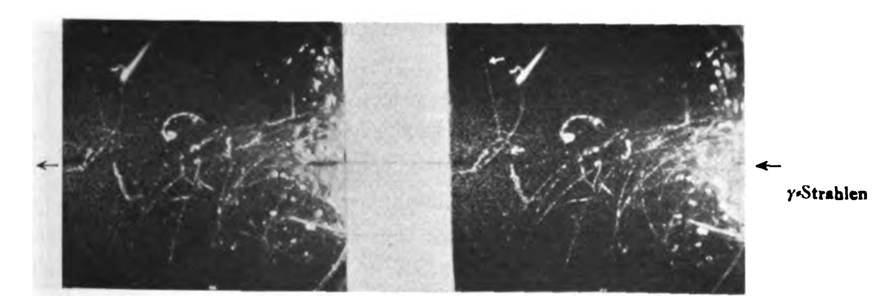


Fig. 12. $H = 1030$.
Verkleinerung etwa im Verhältnis 1 : 3,1.
Die Richtung der Geschwindigkeit — gegen den Uhrzeiger.

ebene nur etwa 1^0 beträgt. (Im dreidimensionalen Bilde sieht man diese Ablenkung sehr deutlich, da sie eine größere Komponente senkrecht zu

[1]) Das hängt von den Bedingungen der Expansion ab. So ist z. B. die in Fig. 10 reproduzierte Aufnahme günstiger als die auf Fig. 8, wo die Bahnen etwas diffus sind.

der Bildebene hat.) Bei Krümmungsmessungen könnte ein so kleiner Knick übersehen werden und die von ihm bewirkte Störung der Unvollkommenheit der Zeichnung zugeschrieben werden. Das Resultat der Messung wäre aber dadurch nicht wesentlich beeinflußt worden, nämlich um nicht mehr als 2 bis 3 %.

Wenn die Knicke schon oft vorkommen, so ist die Möglichkeit nicht ausgeschlossen, daß in Einzelfällen, wenn nur kleine ungestörte Bogenstrecken zur Verfügung stehen, die Krümmungsmessung mit größerem Fehler von 10 bis 20 % behaftet sein wird und daß die Zerlegung der Bahn in einzelne Kreisbogen dann nicht ganz eindeutig ausfällt. Wenn aber die Geschwindigkeit mehr als etwa 300 kV beträgt ($H\varrho > 2000$), so sind es nur seltene Fälle [1]).

Bei kleineren Geschwindigkeiten kommen schon öfter solche Fälle vor, wo nur ein angenäherter $H\varrho$-Wert aus den Messungen gefolgert werden kann.

Die Winkelmessungen. Zu den Winkelmessungen wurde ein Stereokomparator von Pulfrich verwendet [2]). Für die Ausmessung der sekundären β-Strahlen von kleinerer Geschwindigkeit (im Röntgengebiet) ist dieses Meßinstrument von D. H. Louhridge [3]) benutzt worden. Es muß betont werden, daß bei den hier in Betracht kommenden Größen der β-Energie die Verhältnisse bedeutend günstiger liegen. Die Bestimmungsstücke, welche die räumliche Orientierung einer Strecke festlegen, werden bei dieser Methode dadurch ermittelt, daß die Projektionen dieser Strecke auf drei orthogonalen Bezugsachsen unmittelbar ausgemessen werden. Die Genauigkeit der Messung hängt wesentlich von der Länge der betreffenden Strecke ab. Wären die Beobachtungen ohne Magnetfeld durchgeführt worden, so würde bei den schnellsten β-Strahlenbahnen die Streckenlänge nur durch die Abmessungen des Nebelapparates und die Breite des verwendeten Lichtbandes begrenzt sein. Die vom Magnetfeld verursachte Krümmung beeinflußt nur die in der Bildebene liegende Komponente der Bahn. Was diese Komponente anbetrifft, so kann die

[1]) In mehreren Fällen ist bemerkt worden, daß die unstetige Änderung der Bewegungsrichtung von einer spontanen, manchmal sehr bedeutenden Änderung der Größe der Geschwindigkeit begleitet ist. Diesbezügliche Betrachtungen, sowie die statistischen Angaben über die Häufigkeit der Einzelstreuprozesse werden später mitgeteilt.

[2]) Diese Messungen konnten dank dem liebenswürdigen Entgegenkommen des Herrn Prof. Dr. A. K. Saizev in dem geodätischen Kabinett des Polytechnischen Instituts durchgeführt werden.

[3]) Phys. Rev. **26**, 697, 1925.

Messung auch bei sehr kleinen Bahnstrecken mit großer Genauigkeit durchgeführt werden [1]). Die der gemeinsamen Richtung des magnetischen Feldes und der optischen Achse des photographischen Apparates parallele Komponente wird durch Parallaxenmessung bestimmt. Da bei ungestörter Schraubenbewegung die Neigung (ψ) der Bahn gegen die Richtung des Magnetfeldes konstant bleibt, können für die Ermittelung dieser Neigung größere Strecken ausgenutzt werden. Die mittels des Stereokomparators durchgeführten Messungen erlaubten die Werte des Winkels ϑ bis zu etwa 2 bis 3^0 genau zu ermitteln [2]).

Die Versuchsergebnisse. Für die in dieser Arbeit durchgeführte statistische Ermittlung der Geschwindigkeitsverteilung sind nur solche β-Strahlenbahnen in Betracht gezogen, welche unter den Winkeln $\vartheta < 20^0$ ausgestrahlt waren. Die Energie solcher „longitudinaler" β-Strahlen

---

[1]) Die Einstellung der Marke des Okularmikrometers ist in diesem Falle bis auf 0,01 bis 0,02 mm genau möglich und die Projektionen der Streckenlänge werden durch die mikrometrisch gemessenen Verschiebungen der Meßmikroskope direkt gegeben.

[2]) Die Richtungsbestimmungen der Anfangsgeschwindigkeit wurden so durchgeführt, daß man gesondert folgende Größen bestimmte: 1. Den Winkel φ, welchen die in die Bildebene fallende Komponente der Anfangsgeschwindigkeit mit der zu dieser Ebene parallelen Richtung der primären Strahlen bildet, und 2. die konstante Neigung (ψ) der Bahntangente gegen die Bildebene. Auf Grund dieser Bestimmungen wurde schließlich der Winkel ϑ berechnet. Die Länge des Anfangselements der Bahnkurve, welches die Richtung der Anfangstangente in der Bildebene definierte, betrug bei langsameren Elektronen etwa 0,5, bei schnelleren 1 mm (auf photographischer, im Verhältnis 1:2,5 verkleinerter Abbildung gemessen). Für die Parallaxenmessungen konnte meist eine mehr als 5 mm lange Strecke der Bahnabbildung ausgenutzt werden. Bei den hier in Betracht kommenden Winkelwerten und Verrückungen konnte angenommen werden, daß die in der Richtung der optischen Achse (im realen Raume) gemessene Entfernung (Δz) zweier Punkte der entsprechenden Parallaxendifferenz (Δn) proportional sei; bei der verwendeten Anordnung betrug Δz in Millimeter $15\,\Delta n$, wenn n die in Millimeter gegebene Ablesung des Parallaxenmikrometers ist. Die Genauigkeit der Einstellung der wandernden Marke hängt wesentlich von der Schärfe der photographischen Abbildung ab. Unter günstigen Umständen ist bei einer Einzeleinstellung die Parallaxenablesung bis auf 0,01 bis 0,015 mm genau. Sonst ist es immer möglich durch Wiederholen der Einstellung und Mittelwertsbildung diese Messung bis auf 0,02 bis 0,03 mm genau durchzuführen. Aus der bekannten Parallaxendifferenz der Endpunkte der gewählten Bahnstrecke und der mittels der Okularskale des Komparators gemessenen Länge Δs der Projektion dieser Strecke wurde der Winkel ψ nach der Formel $\operatorname{tg}\psi = \frac{15\,\Delta n}{2,5\,\Delta s}$ berechnet. Meistens wurden mehrere Teilstrecken der Bahnkurve untersucht, und wenn keine sprunghaften Änderungen der Neigung der Schraubenbahn bemerkt waren, so wurde der Mittelwert aus allen diesen Messungen berechnet.

liegt der maximalen, bei gegebenem $h\nu$ möglicher Rückstoßenergie, welche dem Winkel $\vartheta = 0$ entspricht, nahe.

In diesem Winkelbereich können die oben beschriebenen Messungen mit Erfolg durchgeführt werden. Die Neigung der Bahnkurve gegen die Bildebene ist dann immer genügend klein, damit die für die Messung nötige größere Bahnstrecke noch sichtbar wäre [1]).

In diesem Winkelbereich kann man auch die zentrale Projektion der photographischen Abbildung genügend genau als Parallelprojektion ansehen. Der Krümmungsradius der Bahnabbildung definiert also die in der Bildebene liegende Komponente der Bewegungsgröße. Um den dem vollen Betrag des Geschwindigkeitsvektors entsprechenden $H\varrho$-Wert zu berechnen, sind die direkt gemessenen $H\varrho$-Werte durch $\cos\psi$ (dessen Wert aus Stereokomparatormessungen bekannt ist) zu dividieren. Die Division bewirkt aber immer nur eine kleine Änderung des Resultats, welche in der Mehrzahl der Fälle nicht zu berücksichtigen war.

Wenn alle schon besprochenen Bestimmungsstücke der β-Strahlenbahn bekannt sind, so ist es möglich, für den einzelnen Rückstoßstrahl auf Grund der Gleichung (D.-C.) die primäre Frequenz zu berechnen. Anstatt dieser Frequenz ist weiter unten die sie repräsentierende Größe $H\varrho_{\max}$ welche der maximalen Rückstoßenergie $E_{\max} = \frac{2\alpha h\nu}{1+2\alpha}$ entspricht, gegeben. Die direkten Meßangaben sind also auf den $H\varrho$-Wert, welcher bei gegebenem $h\nu$ dem Winkel $\vartheta = 0$ entspricht, reduziert. Die für diese Reduktion nötige Korrektion wurde graphisch ermittelt.

Es muß betont werden, daß diese Korrektion in der Mehrzahl der Fälle ganz klein ist, so daß schon annähernde Werte des Winkels ϑ genügen. Für mittelharte γ-Strahlen (der Parameter α von der Ordnung 1) und für mittlere Werte des Winkels ϑ (etwa 10^0) ist diese Korrektion von der Ordnung 3 % des $H\varrho$-Wertes, so daß hier die Fehler der Winkelmessungen gar nicht in Betracht kommen. Für größere α-Werte kann der Einfluß der Winkelgröße in Grenzfällen (ϑ nahe 20^0) bedeutend sein. Als ein Befund der durchgeführten Winkelmessungen zeigt sich, daß im Falle harter γ-Strahlen (die Linien bei $h\nu$ — 1426 und 1778 kV) und entsprechend sehr schnellen β-Strahlen eine starke Konzentration der Anfangsrichtungen bei kleineren Winkelwerten (ein scharf ausgeprägtes Maximum der Verteilungskurve bei etwa 8^0) statt hat. Dank

[1]) In Fig. 8 sieht man mehrere „longitudinale“ β-Strahlenbahnen. Dagegen gehören die kurzen Bogen der Fig. 9 zu dem „transversalen“ β-Strahlentypus.



dieser günstigen Eigentümlichkeit[1]) des Verteilungsgesetzes sind auch die zu diesem Gebiet des γ-Spektrum gehörenden $H\varrho_{max}$-Werte nicht wesentlich durch die Fehler der Winkelmessungen beeinflußt. (In diesem Geschwindigkeitsgebiet können außerdem die Winkelbestimmungen mit größerer Genauigkeit durchgeführt werden, da die Bahnen sehr wenig durch Einzelstreuung gestört sind.)

In Fig. 13 ist in graphischer Darstellung die Verteilung der $H\varrho_{max}$-Werte von etwa 160 Elektronen, welche den oben gestellten Beschränkungen genügen, gegeben[2]).

Auf dem Diagramm sind die $H\varrho_{max}$-Werte logarithmisch eingetragen. Die Anzahl der Flächenstücke, welche über einem gegebenen Teilintervall der $H\varrho$-Skale aufgetragen sind, ist der Zahl der beobachteten Elektronen, für welche der $H\varrho_{max}$-Wert im Bereich dieses Intervalls gefunden war, gleich. Im Gebiet der langsameren β-Strahlen sind die Intervalle (etwa 8 % des $H\varrho$-Wertes) zweimal so groß wie für härtere Strahlen. Außerdem haben zwei besondere $H\varrho$-Intervalle eine abweichende Größe erhalten. Immer aber ist jedem beobachteten Elektron eine bestimmte in verschiedenen Bereichen gleich große Fläche des Diagramms zugeordnet. Das ganze Zahlenmaterial ist auch in Fig. 14, wo jedes einzelne Elektron durch einen kleinen Kreis repräsentiert ist, wiedergegeben. In der Fig. 13 sind dann nach den Angaben von C. D. Ellis[3]) und J. Thibaud[4]) die für die bekannten γ-Linien berechneten $H\varrho_{max}$-Werte entsprechend der folgenden Tabelle angegeben[5]).

---

[1]) Aus 60 Bahnen, für welche der Parameter $\alpha > 2{,}5$ gefunden war, sind 44 mit dem Winkel $\vartheta < 10^0$ registriert; 11 gehören zu dem Winkelintervall $10^0 < \vartheta < 16^0$, und nur für fünf ist $\vartheta > 16^0$. Nach den Aussagen der Comptonschen Theorie war eine solche Verteilung nicht zu erwarten. Es sei bemerkt, daß ein ausgeprägtes, dem beobachteten ähnliches Maximum für das betrachtete Frequenzgebiet dem Wahrscheinlichkeitsansatz entspricht, auf welchem die von Debye vorgeschlagene Lösung des Intensitätsproblems der Streuung begründet ist (Phys. ZS. **24**, 165, 1923). Was die Frage nach der Richtungsverteilung der Rückstoßelektronen betrifft, so sind die Messungen noch im Gange, und die Ergebnisse werden später veröffentlicht werden.

[2]) Die Ergebnisse der früheren, nach einer anderen Methode an demselben Material durchgeführten Messungen sind schon in Nature **118**, 553, 1926 publiziert worden. Die Winkelabhängigkeit war damals nicht berücksichtigt (die $H\varrho$-Werte nicht auf $\vartheta = 0$ reduziert worden). Einige Fälle, solche, wo das Anfangsstück der Bahn nicht genügend scharf auf den Aufnahmen abgebildet war, um Winkelmessungen durchzuführen, oder wo der gemessene Winkelwert etwas größer als 20^0 gefunden war, sind jetzt nicht mitgezählt.

[3]) C. Ellis und W. Wooster, Proc. Cambr. Phil. Soc. **22**, 853, 1925.

[4]) Ann. de phys. **5**, 119, 1925.

[5]) Die Linien sind nach J. Thibaud numeriert.

Die Intensitätswerte, welchen die Länge der in dem Diagramm die einzelnen Linien repräsentierenden Strecken

N	$h\nu$ (kV)	E_{max} (kV)	$H\varrho_{max}$
4	426	265	1960
5	466	300	2100
6	507	338	2280
7	610	430	2625
9	771	579	3205
10	938	737	3790
11	1129	918	4440
12	1243	1040	4875
13	1426	1205	5450
14	1778	1550	6650
15	2210	1980	8120

proportional ist, sind der Arbeit von K. W. F. Kohlrausch entnommen[1]). Das sind die Intensitäten der jeder Linie entsprechenden

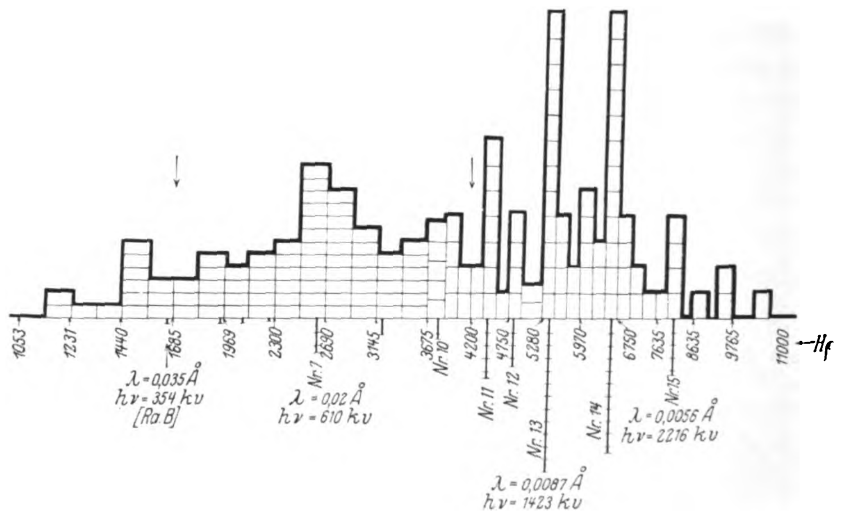


Fig. 13.

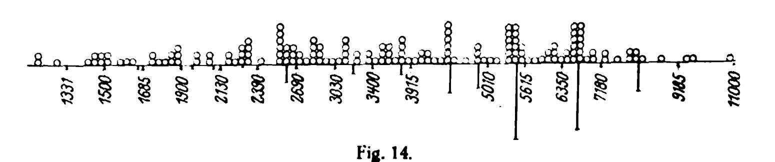


Fig. 14.

Rückstoßstrahlung (für $\vartheta < 20^0$), welche zu erwarten sind, wenn die Intensitätsschätzung von Thibaud und Ellis als der wahren Inten-

[1]) l. c. S. 7.

sität der photoelektrischen β-Emission proportional angenommen wird und die Gültigkeit des λ^3-Gesetzes für die photoelektrische Absorption vorausgesetzt wird. (Die Wahrscheinlichkeit des Rückstoßes ist berücksichtigt, indem ein auf Grund der Theorie von Compton berechneter, mit abnehmender Wellenlänge etwas abnehmender Faktor eingeführt ist.)

Die in der Fig. 13 dargestellten Ergebnisse der statistischen Untersuchung können nur in erster Annäherung die gesuchte Verteilung bestimmen, da die Zahl der registrierten Fälle noch nicht genügend groß ist. Die Grundzüge aber sind schon jetzt festgestellt. Die nach der (D.-C.)-Formel zu erwartende Beziehung mit dem photoelektrisch ermittelten Spektrum ist auffällig und bildet eine neue starke Stütze für die Identifizierung der untersuchten sekundären Elektronen mit den Comptonschen Streuelektronen. Auch kann diese Koinzidenz als eine quantitative Bestätigung der Gleichung (D.-C.) für den elementaren Streuprozeß angesehen werden.

Den stärkeren γ-Linien entsprechen ausgeprägte Maxima der sekundären β-Emission. Das Verteilungsdiagramm scheint auch die Anwesenheit einer außerhalb des bekannten Linienspektrums verteilten γ-Energie zu zeigen. Diese Energie, welche teilweise den schwächeren noch nicht registrierten γ-Linien zuzuschreiben ist, kann auch sekundären Ursprungs sein. Daß dem primären γ-Linienspektrum immer ein sekundäres, kontinuierliches, durch Zerstreuung der primären Strahlen in der radioaktiven Substanz erzeugtes Spektrum überlagert sei, ist höchst wahrscheinlich, was bekanntlich L. Meitner hervorgehoben hat[1]). Eine Modifizierung der spektralen Zusammensetzung kann auch dadurch erfolgen, daß die primäre Strahlung durch die Wände der zur Abblendung dienenden Bleispalte zerstreut wird. Durch Zerstreuen unter einem verhältnismäßig sehr kleinem Streuwinkel können die Linien der harten γ-Strahlen schon merklich verschoben werden.

Da die Zahl der beobachteten Fälle noch zu gering und für einige Bereiche völlig ungenügend ist, so können auch die zufälligen Schwankungen der statistischen Verteilung die Form des Verteilungsdiagramms noch bedeutend beeinflussen. Um über diesen Einfluß urteilen zu können, ist eine Zerlegung des ganzen statistischen Materials in zwei Summanden unternommen worden.

In der Fig. 15 sind die Ergebnisse zweier Beobachtungsserien dargestellt, welche die gleiche Anzahl der Bahnen geliefert haben. Die

[1]) ZS. f. Phys. **22**, 334, 1924.

Die Intensitätswerte, welchen die Länge der in dem Diagramm die einzelnen Linien repräsentierenden Strecken

N	$h\nu$ (kV)	E_{max} (kV)	$H\rho_{max}$
4	426	265	1960
5	466	300	2100
6	507	338	2280
7	610	430	2625
9	771	579	3205
10	938	737	3790
11	1129	918	4440
12	1243	1040	4875
13	1426	1205	5450
14	1778	1550	6650
15	2210	1980	8120

proportional ist, sind der Arbeit von K. W. F. Kohlrausch entnommen[1]). Das sind die Intensitäten der jeder Linie entsprechenden

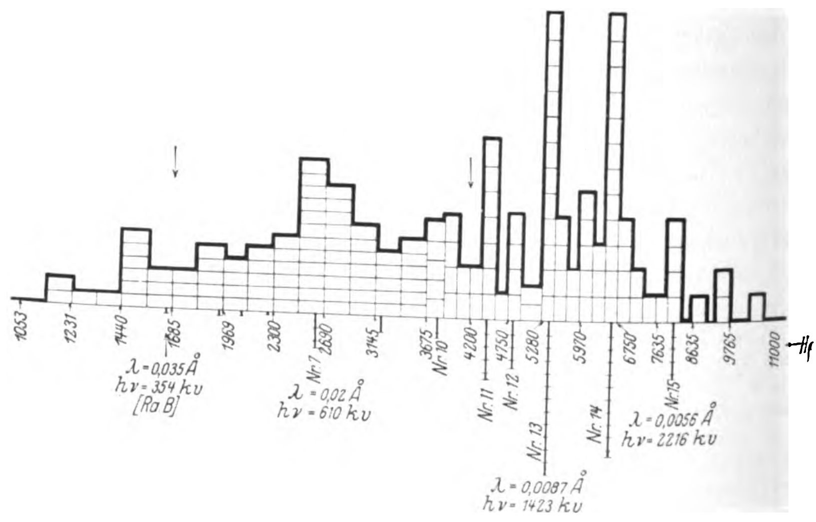


Fig. 13.

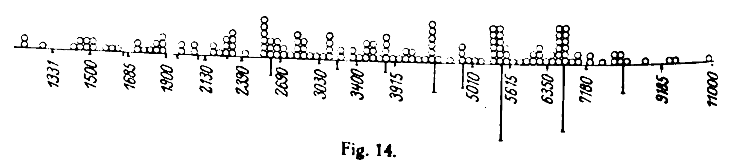


Fig. 14.

Rückstoßstrahlung (für $\vartheta < 20^0$), welche zu erwarten sind, wenn die Intensitätsschätzung von Thibaud und Ellis als der wahren Inten-

[1]) l. c. S. 7.

sität der photoelektrischen β-Emission proportional angenommen wird und die Gültigkeit des λ^3-Gesetzes für die photoelektrische Absorption vorausgesetzt wird. (Die Wahrscheinlichkeit des Rückstoßes ist berücksichtigt, indem ein auf Grund der Theorie von Compton berechneter, mit abnehmender Wellenlänge etwas abnehmender Faktor eingeführt ist.)

Die in der Fig. 13 dargestellten Ergebnisse der statistischen Untersuchung können nur in erster Annäherung die gesuchte Verteilung bestimmen, da die Zahl der registrierten Fälle noch nicht genügend groß ist. Die Grundzüge aber sind schon jetzt festgestellt. Die nach der (D.-C.)-Formel zu erwartende Beziehung mit dem photoelektrisch ermittelten Spektrum ist auffällig und bildet eine neue starke Stütze für die Identifizierung der untersuchten sekundären Elektronen mit den Comptonschen Streuelektronen. Auch kann diese Koinzidenz als eine quantitative Bestätigung der Gleichung (D.-C.) für den elementaren Streuprozeß angesehen werden.

Den stärkeren γ-Linien entsprechen ausgeprägte Maxima der sekundären β-Emission. Das Verteilungsdiagramm scheint auch die Anwesenheit einer außerhalb des bekannten Linienspektrums verteilten γ-Energie zu zeigen. Diese Energie, welche teilweise den schwächeren noch nicht registrierten γ-Linien zuzuschreiben ist, kann auch sekundären Ursprungs sein. Daß dem primären γ-Linienspektrum immer ein sekundäres, kontinuierliches, durch Zerstreuung der primären Strahlen in der radioaktiven Substanz erzeugtes Spektrum überlagert sei, ist höchst wahrscheinlich, was bekanntlich L. Meitner hervorgehoben hat[1]). Eine Modifizierung der spektralen Zusammensetzung kann auch dadurch erfolgen, daß die primäre Strahlung durch die Wände der zur Abblendung dienenden Bleispalte zerstreut wird. Durch Zerstreuen unter einem verhältnismäßig sehr kleinem Streuwinkel können die Linien der harten γ-Strahlen schon merklich verschoben werden.

Da die Zahl der beobachteten Fälle noch zu gering und für einige Bereiche völlig ungenügend ist, so können auch die zufälligen Schwankungen der statistischen Verteilung die Form des Verteilungsdiagramms noch bedeutend beeinflussen. Um über diesen Einfluß urteilen zu können, ist eine Zerlegung des ganzen statistischen Materials in zwei Summanden unternommen worden.

In der Fig. 15 sind die Ergebnisse zweier Beobachtungsserien dargestellt, welche die gleiche Anzahl der Bahnen geliefert haben. Die

[1]) ZS. f. Phys. **22**, 334, 1

Die Intensitätswerte, welchen die Länge der in dem Diagramm die einzelnen Linien repräsentierenden Strecken

N	$h\nu$ (kV)	E_{max} (kV)	$H\varrho_{max}$
4	426	265	1960
5	466	300	2100
6	507	338	2280
7	610	430	2625
9	771	579	3205
10	938	737	3790
11	1129	918	4440
12	1243	1040	4875
13	1426	1205	5450
14	1778	1550	6650
15	2210	1980	8120

proportional ist, sind der Arbeit von K. W. F. Kohlrausch entnommen¹). Das sind die Intensitäten der jeder Linie entsprechenden

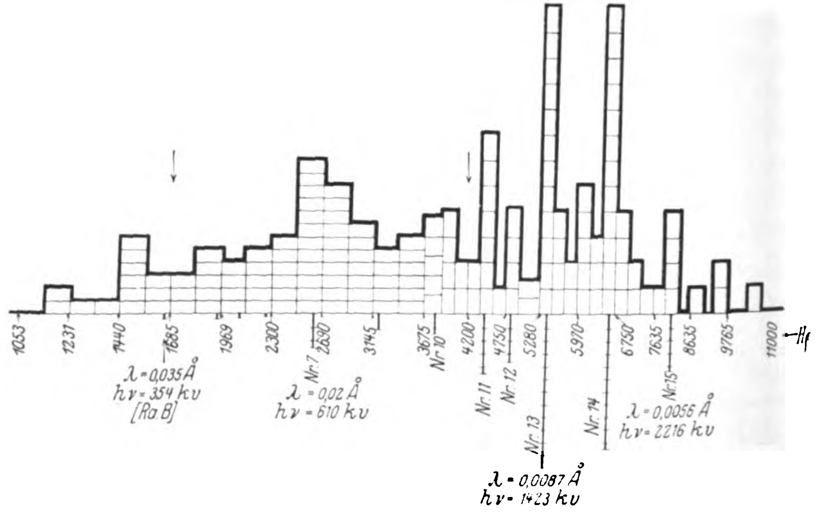


Fig. 13.

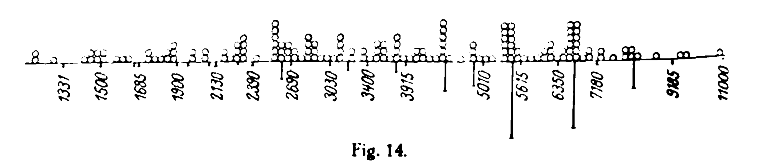


Fig. 14.

Rückstoßstrahlung (für $\vartheta < 20^0$), welche zu erwarten sind, wenn die Intensitätsschätzung von Thibaud und Ellis als der wahren Inten-

¹) l. c. S. 7.

sität der photoelektrischen β-Emission proportional angenommen [illegible] und die Gültigkeit des λ^3-Gesetzes für die photo[illegible] vorausgesetzt wird. Die Wahrscheinlichkeit des [illegible] sichtigt, indem [illegible] auf Grund der Theorie von [illegible] mit abnehmender Wellenlänge etwas abnehmender [illegible]

Die in der Fig. [illegible] dargestellten Ergebnisse [illegible] suchung können nur in erster Annäherung die [illegible] stimmen, da die Zahl der registrierten Fälle [illegible] ist. Die [illegible] aber sind schon jetzt [illegible] (D.-C.-F [illegible] zu erwartende Beziehung [illegible] mittelten Spektrum ist auffällig und [illegible] die Identifizierung der untersuchten [illegible] Comptonschen [illegible]elektronen. [illegible] quantitative Bestätigung der Gleichung [illegible] prozeß angesehen werden.

Den stärkeren γ-Linien [illegible] dären β-Emission. Das Verteilungs[illegible] wesenheit einer [illegible] γ-Energie zu zeigen. Diese Energie [illegible] noch nicht registrierten γ-Linien [illegible] Ursprungs sein. Das [illegible] däres, kontinuierliches [illegible] radioaktiven Substanz [illegible] wahrscheinlich, was [illegible] Modifizierung der [illegible] folgen, daß die [illegible] dienenden Blei[illegible] hältnismäßig [illegible] γ-Strahlen [illegible]

Da die Zahl der beobachteten [illegible] Bereiche völlig ungenügend ist, [illegible] kungen der statistischen Verteilung [illegible] noch bedeutend beeinflussen. Um [illegible] ist eine Zerlegung des ganzen statistischen Materials in zwei [illegible] unternommen worden.

In der Fig. [illegible] sind die [illegible] zweier Beobachtungs[illegible] gestellt, welche die [illegible]

[1]) ZS. f. Phys. [illegible]

erste Serie (in chronologischer Ordnung) enthält alle Aufnahmen, welche mit der Anordnung I ($RaBr_2$-Quelle) gewonnen sind, die zweite diejenige mit der Anordnung II (Emanationsquelle). Innerhalb der zweiten Serie war die Blendenanordnung noch variiert worden (verschiedene Spaltbreite und Entfernungen). Die beiden Teildiagramme sind merklich verschieden, und in der zweiten ist der Grundcharakter der Verteilung bedeutend gestört[1]). Es hat den Anschein, als ob diese Störung von systematischer Art ist. Um sich von einem möglichen, aber unbekannten Einfluß der

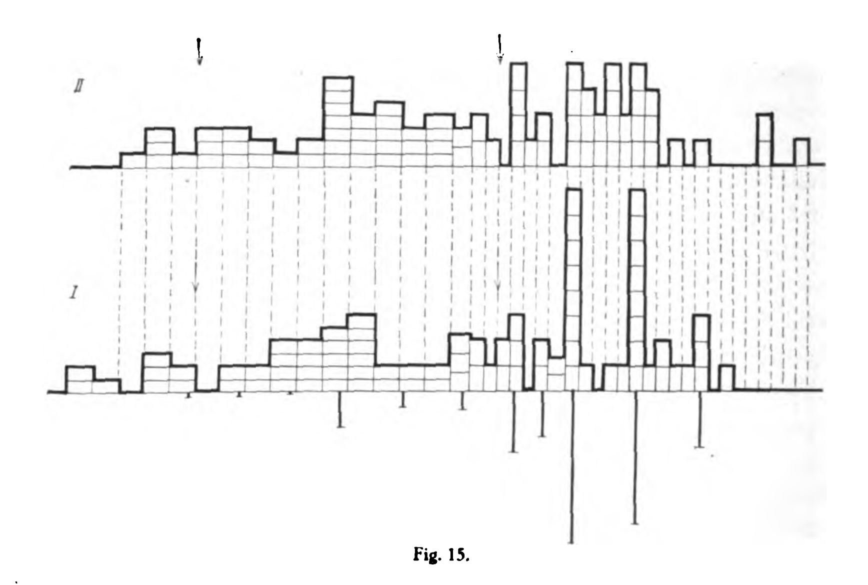


Fig. 15.

Beobachtungsbedingungen frei zu machen, haben wir noch eine andere Zerlegung vorgenommen. Die in chronologischer Ordnung ihrer Entstehung numerierten Aufnahmen wurden in drei Serien geteilt, indem in

[1]) Das zu den stärksten γ-Linien gehörende Stück ($5300 < H\varrho_{max} < 6750$) des Diagramms ist völlig unsymmetrisch geteilt. Die in der zweiten Teilserie mit ihren $H\varrho$-Werten zwischen die beiden Linien fallenden Bahnen sind sorgfältig wieder gemessen worden, und diese $H\varrho$-Werte sind nicht als durch zufällige Fehler von den Hauptlinien verschoben anzusehen. Die Möglichkeit eines systematischen Fehlers, welche innerhalb einer bestimmten Reihenfolge der Beobachtungen bestanden hat und die Messungen störte, scheint ausgeschlossen zu sein. Wenn die zweite Serie weiter unterteilt wird, so zeigt sich, daß die betreffenden $H\varrho$-Werte größtenteils durch die mit breitem Spalte (8 mm) durchgeführten Beobachtungen geliefert sind. Die 50 bei 8 mm Spaltbreite erhaltenen Bahnen ergaben sechs solcher Fälle ($5700 < H\varrho_{max} < 6300$), die 30 mit 5 mm Breite keine. Diese Anhäufung kann gewiß als zum Teil rein zufällig angesehen werden.

jeder Serie die bei einer bestimmten Anordnung durchgeführten Beobachtungen vereinigt wurden[1]).

Alle drei Teilserien wurden halbiert, so daß innerhalb jeder Serie in die erste Hälfte alle mit niedrigeren Ordnungsnummern versehenen Aufnahmen aufgenommen wurden, in die zweite die mit höheren. Die ersten Hälften wurden dann vereinigt, die zweiten ebenfalls und die Resultate in Fig. 16 zusammengestellt[2]).

Die Spektralgrenze. Auf Grund der gewonnenen Ergebnisse können sichere Schlüsse über die Spektralgrenze der γ-Strahlung gezogen

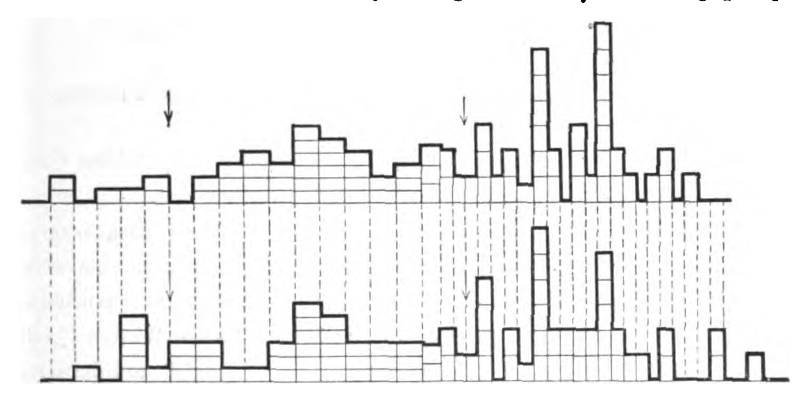


Fig. 16.

werden. Die spektrographische Methode versagt in dem Grenzgebiet des γ-Spektrums wegen der ungenügenden Intensität der betreffenden Linien. Die „Empfindlichkeit" der durchgeführten statistischen Methode hängt wesentlich nur von der Zahl der Beobachtungen ab. Es muß betont werden, daß es auf die Größe der β-Energie hier nicht ankommt, daß nämlich β-Strahlenbahnen von außerordentlich großer Energie photographiert werden können. Die Fig. 12 zeigt eine (mit kleinen Pfeilen

[1]) Die Spaltbreite d und die Entfernungen l_1, l_2 und L (entsprechend der Fig. 1) hatten in diesen drei Serien folgende Werte: I. Serie — $d = 0{,}4$ cm, $L = 50$ cm; II. Serie — $d = 0{,}8$ cm, $l_1 = 8$ cm, $l_2 = 20$ cm; III. Serie — $d = 0{,}5$ cm, $l_1 = 15$ cm, $l_2 = 12$ cm, $L = 80$ cm.

[2]) Die statistischen Angaben sind noch zu unbestimmt, um über den Einfluß der Beobachtungsbedingungen zu urteilen. Wenn ein solcher Einfluß vorhanden ist, so müßte man auf eine sehr starke Streubetätigung der der Strahlungsquelle nahe liegenden Teile der Spaltwände schließen. Der Winkelbereich, innerhalb welchem der Streueinfluß noch möglich ist, würde dann von der Breite der Spalte abhängen. Da die Wellenlängenänderung proportional $\sin^2 \Theta/2$ (wo Θ der Streuwinkel ist) anwächst, so ist es möglich, daß bei schmalerem Spalt (4 mm) die verschobene Linie von der primären nicht zu trennen war, bei breiterem (8 mm) aber die Linien schon aufgelöst waren.

verzeichnete) außerhalb des γ-Bündels entstandene Bahn unbekannten Ursprungs von so großer Energie, daß die Krümmung nicht meßbar ist. Wenn die üblichen Formeln hier angewandt werden können, so ist die untere Grenze der Energie auf etwa 20 000 kV abzuschätzen [1]).

Das von Ellis berechnete γ-Linienspektrum hat eine Grenze bei $= 0{,}0056$ Å ($h\nu$ — 2219 kV). Es war aber vorauszusehen, daß noch eine härtere γ-Strahlung von geringerer Intensität existiert. Solche schwächere γ-Linien sind durch die Rückstoßemission zum Vorschein gekommen. Die schnellste vom γ-Bündel stammende β-Strahlenbahn ist mit $H\varrho = 10\,700$ und $\vartheta = 3^0$ registriert [$H\varrho_{\max} = 10\,800$; $E_{\max} = 2800$ kV] [2]).

Die für diesen Rückstoßstrahl berechnete primäre Frequenz entspricht etwa 3000 kV ($\lambda = 0{,}004$ Å).

Die Koinzidenz mit der von R. W. Gurney [3]) festgestellten Grenze des natürlichen β-Strahlenspektrums ist auffällig.

Da die Existenz einer scharf ausgeprägten oberen Frequenzgrenze bei etwa 3000 kV festgestellt war, so war es möglich, noch eine weitere Prüfung der durch die (D.-C.) Formel ausgedrückten Gesetzmäßigkeit durchzuführen, nämlich zu prüfen, ob auch bei größeren Werten ($> 20^0$) des Winkels ϑ der maximale, dem betrachteten Winkel ϑ und der Grenzfrequenz entsprechende $H\varrho$-Wert nicht überschritten wird. Es sind noch etwa 65 solcher β-Strahlen untersucht worden. Wenn der Winkel ϑ beträchtlich ist, kann die Messung nur in günstigen Fällen, nämlich nur dann, wenn die Neigung der Bahn gegen die Bildebene nicht zu groß und außerdem die Energie nicht zu klein ist, durchgeführt werden.

Es sei bemerkt, daß noch eine andere von der spektralen Zusammensetzung der verwendeten Strahlen unabhängige Beschränkung für die möglichen $H\varrho$-Werte besteht. Aus der Formel (D.-C.) folgt nämlich,

---

[1]) Die Bahn hat ein für die Elektronenbahnen charakteristisches Aussehen und ist nicht einer anderen ionisierenden Partikel, z. B. H-Teilchen, zuzuschreiben. Auf die Möglichkeit der Entstehung in der Atmosphäre, nämlich im Felde der Gewitterwolke, der Elektronen von außerordentlich großer Energie (10^9 V) hat neuerdings C. T. R. Wilson hingewiesen (Proc. Cambr. Phil. Soc. **22**, 534, 1926).

[2]) Infolge eines Versehens ist die betreffende Aufnahme bei den früheren in Nature (l. c.) publizierten Messungen nicht berücksichtigt worden. Es sei noch bemerkt, daß, obschon in diesem Grenzgebiet die Meßfehler infolge bedeutender Winkelabhängigkeit der Geschwindigkeit und zu kleiner Krümmung unter Umständen beträchtlich sein können, die im Texte angeführte Aufnahme einen ganz sicheren $H\varrho$-Wert geliefert hat (der Meßfehler ist nicht größer als etwa 3 bis 4 %).

[3]) Proc. Roy. Soc. **109**, 549, 1925.

daß für jede Anfangsrichtung (wenn $\vartheta > 0$ ist) ein endlicher Grenzwert der Energie, $E = \frac{1030}{\mathrm{tg}^2 \vartheta}$ kV existiert, welcher bei $\nu = \infty$ erreicht wird und nicht übertroffen werden kann.

Die Ergebnisse der bei $\vartheta > 20^0$ durchgeführten Messungen sind in der Fig. 17 dargestellt. Die ausgezogene Kurve entspricht dem Grenzwert der γ-Frequenz (3000 kV), und die punktierte beschränkt den Bereich der von der D.-C.-Gleichung zugelassenen Werte[1]).

Von 65 untersuchten β-Strahlenbahnen ist nur ein der Spektralgrenze widersprechender $H\varrho$-Wert gefunden worden. Dieser $H\varrho$-Wert

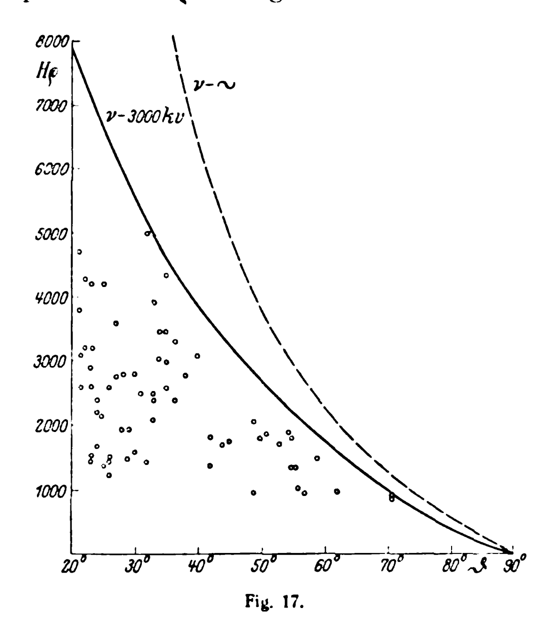


Fig. 17.

[nämlich 4000 bei $\vartheta = 55^0$][2]) ist aber mit der Gleichung (D.-C.) überhaupt nicht verträglich (da er sonst für $\vartheta = 55^0 < 2900$ sein müßte) und ist vermutlich einer fremden γ-Quelle zuzuschreiben.

Die Intensitätsverhältnisse. Die geplante Fortsetzung der Beobachtungen wird erlauben, die Frage nach den relativen Intensitäten der einzelnen Linien genau zu beantworten. Einige Tatsachen kann man

---

[1]) Für das Verteilungsgesetz sind diese Daten gar nicht maßgebend, da solche Fälle, wo der $H\varrho$-Wert nicht meßbar war (zu große Neigung gegen die Bildebene, oder zu kleine Energie), nicht mitgezählt sind.

[2]) In Fig. 17 ist dieser Wert nicht eingetragen.

aber schon jetzt feststellen. Es ist klar, daß, um aus den photoelektrisch gemessenen Intensitätswerten (im Falle der natürlichen β-Emission sowie bei „Fremderregung") die Intensitäten der primären γ-Linien zu ermitteln, die ersteren mit einem Faktor $f(\lambda)$, welcher mit abnehmender Wellenlänge schnell anwächst, multipliziert werden müssen.

Die Annahme, daß $f(\lambda)$ in erster Annäherung proportional $1/\lambda^3$ ist, scheint für $\lambda < 0{,}013$ Å ($H\varrho_{max} > 3800$) in guter Übereinstimmung mit dem experimentellen Befund zu sein. Es ist noch nicht klar, in welchem Maße die berechneten Intensitäten zu den Ergebnissen der Statistik im Gebiet $\lambda > 0{,}013$ Å passen. A priori kann für die kleineren $H\varrho$-Werte eine wesentliche Diskrepanz erwartet werden. Es scheint aber außer Zweifel zu sein, daß eine gesetzmäßige Abhängigkeit zwischen den durch „innere" photoelektrische Umwandlung erzeugten Intensitäten des β-Linienspektrums und den primären Intensitäten der γ-Linien existiert. In diesem Zusammenhang sei erwähnt, daß die Existenz der starken Linie ($h\nu = 1426$ kV), welche von Ellis berechnet, aber in dem von Thibaud[1]) beobachteten, durch „Fremderregung" erzeugten β-Linienspektrum nicht gefunden war, durch unsere Rückstoßstrahlbeobachtungen gefördert wird[2]).

Die von uns ermittelten Intensitätsverhältnisse, welche von den Angaben der spektrographischen Methode nicht wesentlich abweichen, sind mit den Ergebnissen der Ionisationsmethode nicht verträglich[3]). Die Intensitätsverteilung wurde von Ahmad[4]) aus den Messungen der Absorption und Streuung ermittelt. Seine Aussagen können direkt mit den unseren verglichen werden. Für zwei Spektralgebiete mit mittleren Wellenlängen von bzw. etwa 0,02 und 0,008 Å (γ_2 und $\gamma_3 - \gamma_5$ nach den Bezeichnungen von Ahmad) ist von ihm das Verhältnis der Intensitäten zu 68 : 15 abgeschätzt worden. Die relativen Häufigkeiten der Rückstoßelektronen können von unserem Diagramm direkt abgelesen werden. In den Bereichen $0{,}012 < \lambda < 0{,}035$ Å und $\lambda < 0{,}012$ Å ($1700 < H\varrho_{max} < 4200$, und $H\varrho_{max} > 4200$), wie auf dem Diagramm mit Pfeilen ver-

---

[1]) l. c. S. 113.

[2]) In seinem Bericht schreibt Herr Thibaud, daß nur auf einigen von ihm erhaltenen Spektrogrammen ein schwacher Schatten an Stelle der gesuchten Linie bemerkt wurde. Dieser Befund überrascht um so mehr, als die Intensitäten der anderen „erregten" Linien mit den Intensitäten der „natürlichen Linien" übereinstimmen.

[3]) Diese Unstimmigkeit ist ausführlich in der oben zitierten Arbeit von K. W. F. Kohlrausch betrachtet worden.

[4]) l. c. S. 217.

zeichnet ist, sind nämlich bzw. 74 und 70 Elektronen registriert[1]). Um von den beobachteten Intensitäten der Rückstoßstrahlung auf die Intensitäten in dem primären Strahlenbündel schließen zu können, sind noch die Wahrscheinlichkeitswerte des Rückstoßes für den betrachteten Winkelbereich ($\vartheta < 20^0$) zu berücksichtigen[2]). Wenn diese Werte nach den Formeln der Comptontheorie für die mittleren Wellenlängen $\lambda_1 = 0{,}02$ Å und $\lambda_2 = 0{,}008$ Å bzw. berechnet werden, so kann das gesuchte Intensitätsverhältnis zu $\frac{74}{70 \,.\, 1{,}5} = 0{,}7$ abgeschätzt werden (anstatt 4,5 nach Ahmad). Wegen der durchgeführten Filterung ist dieser Wert noch auf etwa 0,9 zu erhöhen[3]).

Die Rechnungen von Ahmad sowie die unseren sind auf den Angaben der Comptontheorie begründet. Wenn also die besprochene Diskrepanz nicht der Unvollkommenheit der verwendeten Methoden zugeschrieben wird, so müßte man auf ein Versagen der theoretischen Basis schließen, vorausgesetzt, daß die spektrale Zusammensetzung der untersuchten Strahlen in den verglichenen Versuchen die gleiche war[4]). Für solch eine Behauptung sind, wie es scheint, sichere Gründe nicht vorhanden, da die auf Ionisationsmessungen fußende Methode, als eine sehr indirekte, nicht frei von Einwänden ist[5]).

Es haben sich auch zwischen den von verschiedenen Experimentatoren nach dieser Methode gewonnenen Ergebnissen wesentliche Unstimmigkeiten erwiesen [Z. B. die Abschätzung der „effektiven Wellenlänge“ bei

---

[1]) Die zwei Teildiagramme (Fig. 16) ergaben für dieselben Bereiche die Werte 36 : 36 und 38 : 34.

[2]) Vgl. K. W. F. Kohlrausch l. c. S. 7, Tabelle 4.

[3]) Wenn, wie gewöhnlich angenommen wird, die Ionisationsmessungen die Energieverteilung direkt liefern, so ist die im Texte besprochene Diskrepanz noch beträchtlicher, da unsere Methode, als eine „Zählmethode“, es mit den elementaren Einheiten der Strahlung, den Strahlungsquanten, zu tun hat.

[4]) Es bleibt doch immer eine Möglichkeit der Modifizierung des Spektrums infolge der mit Compton-„Erweichung“ begleiteten Streuung bestehen.

[5]) Es bleibt noch die Frage nach der Wellenlängenabhängigkeit des Empfindlichkeitsfaktors des verwendeten Meßinstruments offen. Ahmad nimmt an, daß die von ihm benutzte Ionisationskammer die Strahlen verschiedener Wellenlänge in gleichem Maße absorbiert. Diese Annahme ist aber durch Rechnung nicht bestätigt und scheint nicht erfüllt zu sein. Da aber der gemessene Effekt tertiären Ursprungs ist, und da die durch Absorption der Strahlungsenergie in dem Meßinstrument entstandene korpuskulare Energie auch in den Wänden des Apparates absorbiert wird und nur teilweise zu dem gemessenen Ionisationseffekt beiträgt, so kann der Zusammenhang zwischen der gemessenen absorbierten Energie der untersuchten Strahlung und der Meßangabe noch sehr kompliziert sein.

starker Filterung zu 0,0185 Å nach Ahmad und 0,013 Å nach Kohlrausch][1]).

Da Ahmad die von ihm ermittelte Intensitätsverteilung mit den Angaben der photographischen Methode nicht in Einklang bringen konnte, so postulierte er die Existenz einer kontinuierlichen γ-Strahlung („white radiation") mit einem scharf ausgeprägten Maximum bei etwa 0,02 Å. Obschon die Intensitätsverhältnisse, welche durch unser Verteilungsdiagramm repräsentiert sind, völlig anders ausfallen, so scheint es uns doch, daß unser Diagramm die Existenz des kontinuierlichen Spektrums im Bereich $\lambda > 0{,}013$ Å beweist. Das dem Wellenlängenintervall $0{,}02 > \lambda > 0{,}013$ Å entsprechende Stück des Verteilungsdiagramms ($2500 < H\varrho_{max} < 4000$) kann den in diesem Intervall vorhandenen drei γ-Linien nicht zugeschrieben werden. Wenn auch die Meßgenauigkeit in dem betreffenden Geschwindigkeitsgebiet geringer als im Gebiet der starken γ-Linien ist, so ist sie doch völlig genügend, um die dazugehörigen γ-Linien aufzulösen. Es liegt nahe, die beobachtete anscheinend kontinuierliche Geschwindigkeitsverteilung mit dem von Thibaud[2]) auf seinen Spektrogrammen bemerkten kontinuierlichen Untergrund in Zusammenhang zu setzen und einer kontinuierlichen Verteilung der primären Strahlungsenergie zuzuschreiben[3]).

Zusammenfassung. Für etwa 160 durch ein γ-Bündel im Gase erzeugte Rückstoßstrahlen wurden die reduzierten, dem Rückstoßwinkel $\vartheta = 0$ entsprechenden $H\varrho_{max}$-Werte bestimmt. Es wurden nur die „longitudinalen" mit dem Winkel $\vartheta < 20^0$ beobachteten β-Strahlenbahnen berücksichtigt. Die gewonnene statistische Verteilung zeigt stark ausgeprägte Häufigkeitsmaxima, welche den auf Grund der Debye-Comptonschen Gleichung für die stärksten γ-Linien berechneten $H\varrho_{max}$-Werten

[1]) l. c. S. 5. — Was den Wert der mittleren Wellenlänge, wie er aus unseren Messungen gefolgert werden kann, anbetrifft, so ergibt er sich, was schon aus dem im Texte durchgeführten Vergleich zu ersehen ist, wesentlich kleiner als der übliche, von den Absorptionsversuchen gelieferte „effektive" Wert. Unser neues Zahlenmaterial hat die früher (Nature **116**, 206, 1925) auf Grund völlig unzureichender Daten gegebene rohe Abschätzung nicht bestätigt. Die neuen Ergebnisse sind auch in besserer Übereinstimmung mit den Beobachtungen von J. Gray (Nature **115**, 3, 1925).

[2]) l. c. S. 101.

[3]) Daß das von uns beobachtete Gebiet der kontinuierlichen β-Strahlung im Vergleich mit dem spektrographisch beobachteten gegen die kleineren Wellenlängen verschoben ist, kann dadurch bewirkt sein, daß die photoelektrisch gemessenen Intensitäten von dem λ^3-Gesetz beeinflußt sind. Außerdem muß man die von uns durchgeführte Filterung berücksichtigen.



entsprechen. Diese Beziehung kann als eine quantitative Bestätigung der D.-C.-Gleichung für den elementaren Streuprozeß angesehen werden. Die durch diese Gleichung ausgedrückte Winkelabhängigkeit der Rückstoßenergie ist weiter geprüft worden, indem gezeigt wurde, daß auch bei größeren Werten des Winkels ϑ (bis 70^0) die beobachteten $H\varrho$-Werte mit der D.-C.-Gleichung verträglich sind, und daß in allen Fällen ein bestimmter, dem gegebenen Winkel ϑ und der Grenzfrequenz der primären Strahlung entsprechender $H\varrho$-Wert nicht überschritten wird.

Die Grenzfrequenz des primären Spektrums wird aus der gefundenen Geschwindigkeitsverteilung der „longitudinalen" β-Strahlen ($\vartheta < 20^0$) etwa 3000 kV entsprechend abgeschätzt.

Der Vergleich der beobachteten Häufigkeitsverteilung mit der von Ellis gemessenen Intensitätsverteilung in dem natürlichen β-Linienspektrum zeigt, daß die Intensitäten der primären γ-Linien aus den photographisch registrierten Intensitäten der sekundären β-Emission ermittelt werden können, indem die letzteren mit einem Faktor $f(\lambda)$, welcher mit abnehmendem λ stark zunimmt, multipliziert werden. Die Annahme, daß in erster Annäherung $f(\lambda) = \frac{1}{\lambda^3}$ ist (K. W. F. Kohlrausch), scheint im Bereich $\lambda < 0{,}013$ Å zutreffend zu sein.

Der von Ellis berechneten und von Thibaud in dem durch Fremderregung erzeugten β-Linienspektrum nicht gefundenen γ-Linie ($\lambda = 0{,}0087$ Å) entspricht ein ausgeprägtes Häufigkeitsmaximum der Rückstoßstrahlen.

Die Intensitätsverhältnisse, welche aus den Ergebnissen der durchgeführten Statistik gefolgert werden können, wurden mit den von Ahmad auf Grund der Ionisationsmessungen und nach den Angaben der Comptontheorie berechneten verglichen und ein schroffer Widerspruch der Resultate gefunden.

In dem Gebiet $\lambda > 0{,}013$ Å ist die Existenz einer kontinuierlich verteilten γ-Strahlung als wahrscheinlich anzusehen.

Verschiedene Ergebnisse, welche die durchgeführten Beobachtungen geliefert haben, aber außerhalb des besprochenen Themas stehen, werden bei einer anderen Gelegenheit mitgeteilt. Es sei aber noch hier bemerkt, daß auf den Aufnahmen in zwei Fällen β-Strahlenbahnen unbekannten Ursprungs von einer außerordentlich großen Energie (nämlich sicher größer als 20000 kV) entdeckt worden sind.

In der Bearbeitung des Versuchsmaterials hat mir Frau V.V. Besikowitsch durch Mitarbeit und Ratschläge eine wesentliche Hilfe geleistet, für welche ich ihr an dieser Stelle meinen innigsten Dank aussprechen möchte.

Herrn Direktor des Staatl. Phys.-Techn. Instituts Akad. A. F. Joffe für die materielle Unterstützung, wie auch die Herren Prof. Dr. V. R. Bursian, L.V. Myssowsky und A. K. Saizev für den von ihnen mir geleisteten Beistand bitte ich auch, meinen aufrichtigsten Dank entgegenzunehmen.

Anhang. Nachdem dieser Bericht schon abgeschlossen war, sind von Ellis die Ergebnisse seiner neuen Intensitätsmessung veröffentlicht worden[1]). Die oben in der Fig. 13 graphisch dargestellten Intensitäten entsprechen den Intensitätsangaben von Thibaud. Hätte man diese Intensitäten gemäß den neuen Daten von Ellis berechnet, so wären die auf dem Häufigkeitsdiagramm (Fig. 13) angeführten Werte entsprechend folgender Tabelle abzuändern[2]) (die oben benutzten willkürlichen Einheiten beibehalten):

Die Nummern der γ-Linien (entspr. der Figur)	7	10	11	12	13	14	15
Die im Text benutzten Intensitätswerte . . .	2,6	1,5	4,7	3,7	12	10,2	4,4
Die Intensitäten nach Ellis	6,2	2,2	7	4,3	28	10,8	4,4

Wenn die neuen Intensitätsdaten mit der von uns beobachteten Häufigkeitsverteilung verglichen werden, so ergibt sich eine wesentliche Diskrepanz in bezug auf die starke Linie (Nr. 13, $H\varrho_{max}$ 5450), da das betreffende Häufigkeitsmaximum nach Ellis zweimal größer sein müßte.

Leningrad, Phys.-Techn. und Polytechn. Instituten, März 1927.

---

[1]) Proc. Roy. Soc. **114**, 282, März 1927.

[2]) Vgl. K. W. F. Kohlrausch, l. c. S. 2, Tab. 1.

Eine Messung des Verhältnisses h/k durch die anomale Dispersion des Thalliumdampfes.

Von **E. Fermi** und **F. Rasetti** in Rom.

Mit 2 Abbildungen. (Eingegangen am 13. April 1927.)

Das Verhältnis der Koeffizienten der anomalen Dispersionen der Thalliumlinien λ 3776, λ 5350 wird bei verschiedenen Temperaturen gemessen. Hieraus ergibt sich eine Bestätigung des Boltzmannschen Gesetzes für das Gleichgewicht zwischen den beiden tiefsten Zuständen $6^2 P_1$ und $6^2 P_2$ des Thalliums. Das Verhältnis h/k wird mit einem Fehler von 20% gemessen.

In der Quantentheorie nimmt bekanntlich das Boltzmannsche Verteilungsgesetz folgende Form an:

$$n_i/n_l = p_i/p_l\, e^{-\frac{w_i - w_l}{kT}} = p_i/p_l\, e^{-\frac{h}{k}\frac{\Delta\nu}{T}}, \tag{1}$$

wo n_i und n_l die Dichten der Atome in den Zuständen i und l darstellen; p_i und p_l, w_i und w_l sind die statistischen Gewichte und die Energien der beiden Zustände; $\Delta\nu = \frac{w_i - w_l}{h}$ ist die Differenz der entsprechenden Terme.

Zweck dieser Arbeit ist eine quantitative Prüfung des Gesetzes (1); dabei wird sich natürlich auch eine Messung des Verhältnisses h/k ergeben.

Als indirekte Prüfungen des Boltzmannschen Satzes sind die folgenden anzusehen: das Verhalten der spezifischen Wärme der festen Körper und des Wasserstoffs bei niedrigen Temperaturen; die Intensitätsverteilung in den Bandenspektren; die spektroskopische Berechnung des Paramagnetismus verschiedener Ionen.

Sonst wird (1) durch die vielfach beobachtete Tatsache qualitativ bestätigt, daß Dämpfe bei hoher Temperatur Spektrallinien absorbieren, welche bei niedriger Temperatur nur in Emission vorkommen; das kann man z. B. sehr häufig im Bogen beobachten. Genauere Versuche wurden von W. Grotrian[1]) mit in einem geheizten Rohr enthaltenem Thalliumdampf angestellt. Die tiefsten Terme des Thalliums sind die Terme $6^2 P_1$ und $6^2 P_2$ mit der Wellenzahlendifferenz 7792; bei niedriger Temperatur werden fast alle Atome sich im Grundzustand $6^2 P_1$, bei höheren Temperaturen teilweise auch im Zustand $6^2 P_2$ befinden. Im kalten Dampf wird man nur solche Linien in Absorption beobachten können, die vom Grundzustand $6^2 P_1$ ausgehen (also z. B. die Linie $6^2 P_1 - 7^2 S_1$, λ 3776);

[1]) W. Grotrian, ZS. f. Phys. **12**, 218, 1922.



im heißen Dampf werden als Absorptionslinien auch die vom $6^2 P_2$-Zustand ausgehenden Linien erscheinen (z. B. die grüne Linie $6^2 P_2 - 7^2 S_1$, λ 5350). Grotrian konnte diesen Sachverhalt tatsächlich beobachten.

Auch unsere Arbeit wurde mit Thallium durchgeführt. Für eine quantitative Prüfung von (1) eignet sich jedoch eine Messung der anomalen Dispersion besser als eine Absorptionsmessung. Das Verhältnis d_1/d_2 der Koeffizienten der anomalen Dispersion für die Linien λ 3776, λ 5350 ist proportional dem Verhältnis n_1/n_2 der Atomdichten in den beiden Zuständen $6^2 P_1$, $6^2 P_2$; deshalb muß man erwarten

$$d_1/d_2 = A e^{\frac{h}{k} \frac{\Delta \nu}{T}}, \tag{2}$$

wo A eine Konstante darstellt.

Zur Messung der anomalen Dispersion haben wir die interferenzielle Anordnung von Puccianti benutzt. Die beiden interferierenden Strahlen eines Jaminschen Interferometers wurden durch zwei Quarzröhren geführt, die an den Enden durch angekittete Glasplatten geschlossen waren. Eine Windung aus Nickel-Chromdraht ermöglichte, eine der beiden Röhren bis 1250° C zu erhitzen. In diesem Rohre befand sich ein Stück Thallium; bei einem Luftdruck von einigen Zentimetern Hg war die Destillationsgeschwindigkeit so klein, daß der Übergang des Thalliums nach den kalten Enden der Röhre etwa eine Stunde dauerte.

Zur Auswertung der Temperatur wurde die im elektrischen Ofen verbrauchte Energie gemessen; die Temperatur als Funktion dieser Energie im stationären Zustand war früher mit einem von der Phys.-Techn. Reichsanstalt geeichten Thermoelement aus Platin-Platinrhodium bestimmt worden.

Die Interferenzstreifen wurden auf den Spalt eines Hilgerschen Spektrographen von 3 m Brennweite abgebildet. Die Dispersion in der Umgebung der grünen Linie betrug 5,73 Å/mm. Ein kleiner Bruchteil des Lichtes vor dem Spalt war durch Reflexion auf einer Glasplatte auf den Spalt eines zweiten Hilgerschen Quarzspektrographen konzentriert. Dieser diente zur Aufnahme der anomalen Dispersion in der Umgebung der Linie λ 3776; seine Dispersion betrug 10,5 Å/mm.

Die grüne Linie wurde mit Hauff-Flavin-Platten photographiert; die Belichtungszeit für die beiden gleichzeitigen Aufnahmen der anomalen Dispersion der beiden Linien betrug mit Benutzung einer Bogenlampe als Lichtquelle zwei bis drei Minuten.

Durch diese Anordnung wurden die Dispersionen bei sechs verschiedenen Temperaturen photographiert. Fig. 1 gibt als Beispiel zwei bei

1070° C erhaltene Aufnahmen der anomalen Dispersion der beiden Linien; die Platte der anomalen Dispersion der grünen Linie wurde in der Reproduktion ungefähr zweifach vergrößert.

Zur bequemen Messung der Dispersion war dafür gesorgt, daß die Streifen in großer Entfernung von den Absorptionslinien horizontal verliefen; dann geschieht die Messung für λ 3776, indem man die Entfernungen der Schnittpunkte aufeinanderfolgender Streifen mit einer horizontalen Linie von der Absorptionslinie mißt. Es ist leicht zu erkennen,

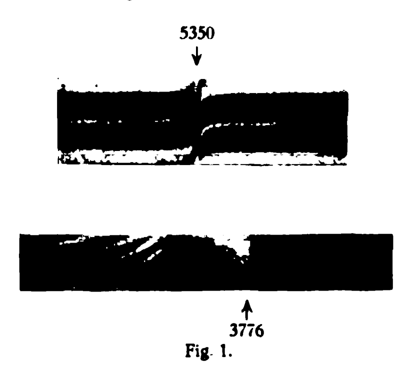


Fig. 1.

daß die Reziproken dieser Entfernungen eine arithmetische Progression bilden, deren Differenz die Reziproke des Koeffizienten d_1 der anomalen Dispersion ist, welcher nach der klassischen Dispersionstheorie von der Dichte N_1 der Dispersionselektronen und der Länge l der Dampfschicht nach der folgenden Formel abhängt:

$$N_1 l = \frac{4\pi m c^2}{e^2} \frac{d_1}{\lambda_1^2} = 4{,}54 \cdot 10^{21} \frac{d_{1\,\text{Å}}}{\lambda_{1\,\text{Å}}^2}. \tag{3}$$

Der entsprechende Koeffizient d_2 der anomalen Dispersion der grünen Linie kann direkt gemessen werden als die Entfernung von der Absorptionslinie, für die man die Verschiebung eines ganzen Streifens beobachtet.

Folgende Tabelle gibt das Resultat der Messungen:

T_{abs}	$d_{1\,\text{Å}}$	$d_{2\,\text{Å}}$	d_1/d_2
1281	254	0,26*	978*
1343	552	0,72	768
1383	656	1,03	637
1433	960	2,09	459
1463	1680	3,85	436
1496	2100	5,01*	419*

Die mit einem Stern bezeichneten Messungen, welche sich auf die Aufnahmen bei den extremen Temperaturen beziehen, sind ungenauer als die anderen, da die Dispersion der grünen Linie in einem Falle sehr klein war, während im anderen Falle die Streifen (infolge der bei hohen Temperaturen unvermeidlichen Konvektionsströme im Inneren der Röhre) etwas verwischt waren. Aus (2) kann man entnehmen

$$\log_{10} \frac{d_1}{d_2} = \log_{10} A + 0{,}4343 \frac{h\,\Delta\nu}{k} \frac{1}{T}. \qquad (4)$$

Im Diagramm der Fig. 2 sind als Abszissen die reziproken absoluten Temperaturen, als Ordinaten $\log_{10} d_1/d_2$ eingetragen Nach (4) sollte man erwarten, daß die Punkte auf einer Geraden liegen.

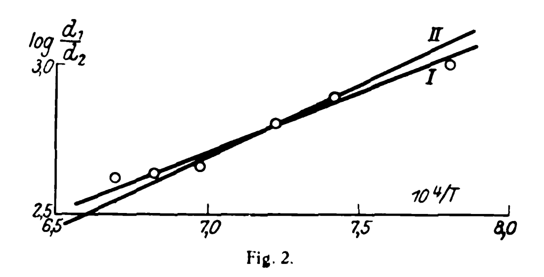


Fig. 2.

Beachtet man, daß der Fehler in der Temperaturmessung bis 10° betragen kann, so erkennt man, daß die Punkte von einer Geraden weniger abweichen als die Beobachtungsfehler betragen. Die Gerade I im Diagramm ist aus den experimentellen Daten nach der Methode der kleinsten Quadrate interpoliert worden. (Aus den oben erklärten Gründen wurde dabei für die Messungen bei den extremen Temperaturen ein Gewicht $^1/_3$ angenommen.) Ihre Neigung sollte nach (4) gleich $0{,}4343\, h\,\Delta\nu/k$ sein; aus unseren Messungen erhalten wir also den Wert

$$\frac{h\,\Delta\nu}{k} = 9{,}1 \,.\, 10^3.$$

Da nun $\Delta\nu = 7792\,c$ ist, wird

$$h/k = 3{,}9 \,.\, 10^{-11}.$$

Der wirkliche Wert dieses Verhältnisses ist

$$h/k = 4{,}8 \,.\, 10^{-11}.$$

Der Fehler unserer Messung beträgt also weniger als 20%, was bei der angewandten Methode als hinreichend genau angesehen werden kann.

Die Gerade II der Fig. 2 entspricht

$$d_1/d_2 = 0{,}22\, e^{11\,200/T},$$

also dem wirklichen Werte von h/k. Der mögliche Fehler des Koeffizienten 0,22 ist $\pm$ 0,04. Hieraus und aus Formel (3) und der entsprechenden für N_2 und d_2 erhält man

$$N_1/N_2 = (0{,}44 \pm 0{,}08)\, e^{11\,200/T}.$$

Beachtet man nun, daß das Verhältnis p_1/p_2 der statistischen Gewichte der Zustände $6^2 P_1$ und $6^2 P_2$ gleich $^1/_2$ ist, so sieht man, daß die Anzahl der Dispersionselektronen pro Atom in den beiden Zuständen innerhalb unserer Genauigkeit gleich ist.

Man kann auch eine untere Grenze für den absoluten Betrag dieser Anzahl durch die Annahme angeben, daß die ganze Länge der Röhre im elektrischen Ofen mit gesättigtem Dampf bei der angegebenen Temperatur gefüllt sei. Man findet

$$N_1/n_1 = N_2/n_2 > {}^1/_{10}.$$

Der wirkliche Wert kann wohl doppelt so groß oder noch größer sein.

Bei dieser Gelegenheit möchten wir einige Angaben von Mac Lennan[1]) über den Brechungsexponenten des Thalliumdampfes berichtigen. Nach diesem Verfasser sollte schon bei 540° C die Refraktivität des Thalliumdampfes von derselben Größenordnung sein wie die der Luft bei Atmosphärendruck, was unter Berücksichtigung der Dampfdichte des Thalliums bei jener Temperatur (etwa $^1/_{1000}$ mm) einer etwa 100 000 mal größeren Atomrefraktivität als der der gewöhnlichen Metalldämpfe entsprechen würde. Bei unseren Messungen haben wir dagegen einen normalen Wert für die Refraktivität gefunden. Außerdem gibt Mac Lennan eine Dispersionskurve an, welche mit der Gestalt unserer Interferenzstreifen ganz unverträglich ist.

Rom, Physikalisches Institut der Universität.

[1]) Mac Lennan, Proc. Roy. Soc. **100**, 191, 1922.

Zur Frage nach dem Übergang von Fluoreszenz in Phosphoreszenz.

Von **E. Gaviola** und **Peter Pringsheim** in Berlin.

(Eingegangen am 20. April 1927.)

Der zeitliche Verlauf der Lumineszenz von verschiedenen Phosphoren wird mit einem rotierenden Phosphoroskop und einem Gaviolaschen Fluorometer untersucht. Es zeigt sich, daß für alle Banden von Farbstoffphosphoren (auch die früher als „Phosphoreszenzbanden" bezeichneten) die Emission aus einer intensiven, fast momentan verlöschenden Fluoreszenz, und daneben aus einer relativ schwachen, unter Umständen sehr langsam abklingenden Phosphoreszenz besteht. Dagegen zeigen Uranglas und Rubin nur Phosphoreszenz, die vom Moment der Erregung gleichmäßig abklingt. Ein stetiger Übergang von der Fluoreszenz zur Phosphoreszenz existiert — in Übereinstimmung mit den Angaben von Wawilow und Lewschin — nicht.

Farbstoffe weisen in festen Lösungsmitteln, wie Zucker oder Gelatine, zwei Arten von Lumineszenzbanden auf, die der Kürze halber als Fluoreszenz- und Phosphoreszenzbanden bezeichnet worden sind[1]). Beide treten zwar deutlich im Nachleuchten, nach Aussetzen der Erregung hervor; aber während die ersteren in ihrer spektralen Lage und — bei polarisierter Erregung — in ihrem Polarisationsgrad identisch sind mit den Fluoreszenzbanden derselben Farbstoffe in zähen flüssigen Lösungsmitteln, bei denen ein Nachleuchten phosphoroskopisch nicht nachweisbar ist, werden die anderen ausschließlich in den festen Lösungen beobachtet, sie sind auch, wenn das Primärlicht linear polarisiert ist, während und nach Abschluß der Erregung ganz unpolarisiert. In „Fluoreszenz", d. h. solange die Erregung andauert, besitzen die stets nach kürzeren Wellen zu gelegenen Fluoreszenzbanden die größere Intensität und geben der Gesamtemission ihren Charakter, im Nachleuchten werden die Phosphoreszenzbanden relativ kräftiger und herrschen in manchen Fällen (wie beim Äsculin) schon bei Zimmertemperatur, in fast allen anderen bei — 180° derart vor, daß ein Farbumschlag vom Blau oder Grün ins Gelbliche bzw. Rötliche erfolgt. Die Erregungsverteilung scheint für beide Bandenarten identisch zu sein.

Nun haben Wawilow und Lewschin[2]) für die in dieser Hinsicht von ihnen untersuchten Fluoreszenzbanden von Farbstoff-Zuckerphosphoren nachgewiesen, daß hier nicht, wie man es früher wohl annahm, die in

[1]) Peter Pringsheim und S. J. Wawilow, ZS. f. Phys. **37**, 705, 1926.
[2]) S. J. Wawilow und W. L. Lewschin, ebenda **35**, 920, 1926.



flüssigen Lösungen allein vorhandene Fluoreszenz bei wachsender Verfestigung des Lösungsmittels infolge von allmählicher Zunahme der mittleren Abklingungsdauer stetig in Phosphoreszenz überging, sondern daß vielmehr neben den ursprünglich vorhandenen und wohl der Art nach unverändert bleibenden Fluoreszenzprozessen immer zahlreicher werdende Phosphoreszenzprozesse auftreten; oder in der Lenardschen Ausdrucksweise: zu den noch immer vorhandenen „Momentanzentren" kommen nun auch „Dauerzentren", ohne hiermit etwas darüber aussagen zu wollen, ob es sich dabei um irgendwie anders eingebaute Moleküle handeln mag (also eine wirklich andere „Zentrensorte") oder nicht eher nur um die gegebene Möglichkeit eines andersartigen Erregungsmechanismus, so daß also dieselben Moleküle einmal im einen, ein anderes Mal im anderen Sinne funktionieren können. Weiter fanden Wawilow und Lewschin, daß bei einer ganz anderen Gattung von als feste Lösung anzusprechenden Phosphoren, nämlich dem Uranglas, praktisch nur Dauerzentren existieren, worauf im folgenden noch zurückzukommen sein wird; das Phosphoreszenzlicht der Urangläser ist bei polarisierter Erregung nicht oder doch nur sehr schwach polarisiert. Die Vermutung lag nahe, daß die sogenannten Phosphoreszenzbanden der Farbstoffphosphore gleichfalls nicht als echte Fluoreszenz auftreten, sondern nur an Dauerzentren ausgelöst werden könnten; bei den gewöhnlichen Beobachtungsmethoden läßt sich das nicht feststellen, da ja natürlich auch dann „während der Erregung" eine Lichtemission auftritt, die aber nun immer von der Erregung in einem vorangehenden Moment herstammen würde.

Um diese Frage zu entscheiden, diente zunächst eine Phosphoroskopanordnung von mittlerem zeitlichem Auflösungsvermögen, wie sie auch schon von Wood zu ähnlichen Zwecken benutzt worden ist[1]). Die lumineszierende Substanz war auf einer Scheibe befestigt, die in schnelle Rotation (etwa 1000 Touren in der Minute) versetzt werden konnte; auf dem Phosphor wurde bei einer bestimmten Stellung der Scheibe der Krater einer Bogenlampe als scharf begrenzter Lichtfleck abgebildet, zwischen dem Lichtfleck und dem Phosphor einerseits, zwischen diesem und dem Auge andererseits waren komplementäre Filter in den Strahlengang eingeschaltet, so daß die Auftreffstelle des Lichtes nur dann sichtbar war, wenn sie gerade vom Phosphor passiert wurde. Am bequemsten zur Untersuchung wäre ein Äsculinphosphor gewesen, da hier schon bei Zimmertemperatur die Phosphoreszenzbande im Nachleuchten stark über-

[1]) R. W. Wood, Proc. Roy. Soc. (A) 99, 362, 1921.

wiegt; doch sind dessen im Blau bzw. im Grün gelegene Fluoreszenz- und Phosphoreszenzbanden gegeneinander sowie gegen das erregende Licht relativ schwer durch Filter zu isolieren, und so wurden nach verschiedenen Vorversuchen weiterhin nur Lösungen von Rhodulin B orange in Zucker oder Gelatine verwandt, dessen grüngelbe Fluoreszenzbande sich von der orangeroten Phosphoreszenzbande durch Einschaltung eines grünen bzw. roten Monochromatfilters von Wratten und Wainright vollkommen trennen ließ, während sich im Wege der Primärstrahlung ein Blauglas befand. Bei Zimmertemperatur ist hier auch im Nachleuchten fast nur die Fluoreszenzbande wahrnehmbar. Setzte man den Apparat in Rotation, so sah man — durchaus in Übereinstimmung mit den Resultaten von Wawilow und Lewschin — die Auftreffstelle des erregenden Lichtes als hell leuchtenden, vollkommen scharf begrenzten Fleck, und von ihm ausgehend bzw. zu ihm zurückkehrend einen relativ sehr lichtschwachen Kreis, der von dem Nachleuchten des umlaufenden Phosphors herrührt: eine Intensitätsabnahme längs diesem Kreis war nicht wahrzunehmen. Da das Nachleuchten des Rhodulinphosphors eine Halbwertperiode von der Größenordnung einiger Sekunden besitzt, war die Rotationsdauer $< 0,1$ sec zu kurz, als daß ohne genaue Photometrierung eine Helligkeitsänderung deutlich erkennbar wäre [1]).

Um entsprechende Beobachtungen an der Phosphoreszenzbande anstellen zu können, mußte bei der Temperatur der flüssigen Luft gearbeitet werden; zu diesem Zweck wurde ein unversilbertes zylindrisches Dewargefäß mit Hilfe eines Drahtgestells radial an der Scheibe befestigt derart, daß seine Öffnung nach dem Kreismittelpunkt zu gerichtet war. Ein nicht allzugenau eingepaßter Korkstopfen verhinderte, daß beim Beginn der Bewegung ein größerer Teil der in dem Gefäß enthaltenen flüssigen Luft auslief, ohne dabei die Entwicklung eines starken Überdruckes im Innern zu verursachen; schon bei der zweiten Umdrehung war die Rotationsgeschwindigkeit und damit die Zentrifugalbeschleunigung hinreichend, um ein weiteres Ausfließen der flüssigen Luft zu verhindern, die

[1]) Diese Beobachtung zeigt, daß die beschriebene Methode nicht sehr geeignet ist, um über das Vorhandensein wenig lichtstarken Nachleuchtens neben einer relativ kräftigen Fluoreszenz zu entscheiden; wären die ganzen Lumineszenzerscheinungen bei dem Rhodulinzuckerphosphor nicht besonders hell, so würde man, wie das Wood z. B. für Anthrazen oder Bariumplatinzyanür geschlossen hat, auch hier glauben, daß keinerlei Phosphoreszenz existierte, während bei Verwendung eines gewöhnlichen Becquerelphosphoroskops sofort das Gegenteil zutage treten würde; dagegen zeigt die Methode einwandfrei, daß bei weitem der größte Teil der während der Erregung sichtbaren Lichtemission praktisch momentan abklingt.

während einer genügend langen Zeit den durch eine einfache Vorrichtung am Boden des Gefäßes befestigten Phosphor vollständig bedeckte. Wenn nunmehr die auch ohne Filter vor dem Auge schon rein orangefarben aussehende Leuchterscheinung durch das Rotfilter beobachtet wurde, das sicher von der grüngelben Fluoreszenzbande keinen wesentlichen Anteil hindurchließ, so war in der Hauptsache das Bild das gleiche, wie vorher bei der Untersuchung der grüngelben Bande: eine sehr große Intensität an der Auftreffstelle des erregenden Lichtes, die wieder ganz scharf begrenzt blieb, und dagegen deutlich abgesetzt der sehr viel schwächer leuchtende Kreis, dessen Helligkeit allerdings relativ beträchtlich größer war als vorher — entsprechend der auch früher von uns gemachten Beobachtung, daß, abgesehen vom Farbumschlag, die Stärke des Nachleuchtens bei der Abkühlung zunimmt. Es existieren also entgegen der oben ausgesprochenen Erwartung auch für die „Phosphoreszenzbande" in großer Zahl schnell abklingende „Momentanzentren", in bezug auf den Abklingungsmechanismus besteht zwischen ihnen und den anderen kein prinzipieller Unterschied, und der ihr gegebene Name ist daher vielleicht nicht ganz glücklich gewählt.

Um die Verhältnisse weiter zu klären, wurde das bisher verwandte Phosphoroskop durch die Versuchsanordnung zur Messung sehr kurzer Abklingungszeiten mit Hilfe des Kerreffektes ersetzt, der von dem einen von uns ausgearbeitet und als Fluorometer bezeichnet worden ist[1]). Die eigentlichen Messungen beruhen hier in der Feststellung der elliptischen Polarisation, die das in rasch aufeinander folgenden Perioden angeregte Licht nach Durchgang durch eine mit der gleichen Periode schwingende Kerrzelle aufweist; sie werden ausgeführt durch die Drehung eines Analysatornicols in eine Stellung, bei der die durch einen entsprechend orientierten Kalkspat entworfenen beiden Bilder der Lichtquelle gleich hell erscheinen. Es kann immer nur ein beschränktes Intervall von mittleren Abklingungszeiten τ untersucht werden, oberhalb deren ein Unterschied gegenüber einem Dauerleuchten, etwa dem Leuchten einer Glühlampe ($\tau = \infty$), nicht mehr zu erkennen ist. Bei den — durch die Apparatdimensionen und die Schwingungsperiode in der Kerrzelle — gegebenen Verhältnissen lag dieses Intervall für unsere Beobachtungen zwischen $1 \cdot 10^{-9}$ und $15 \cdot 10^{-9}$ sec.

[1]) E. Gaviola, Ann. d. Phys. **81**, 681, 1926; ZS. f. Phys. **35**, 748, 1926. Wegen aller Einzelheiten über die Apparatur und über die Berechnungsmethode sei auf diese Arbeiten sowie auf zwei weitere inzwischen in dieser Zeitschrift erschienene Publikationen verwiesen.

Tabelle 1 gibt die mittleren Abklingungszeiten für einige Farbstoffphosphore bei Zimmertemperatur, daneben zum Vergleich die schon anderweitig plublizierten Werte für dieselben Farbstoffe in Glyzerin gelöst; dann die Abklingungszeit eines Rhodulin-Gelatinephosphors bei — 180°, und zwar getrennt für die grüngelbe und für die orangefarbige Bande. Bei Zimmertemperatur ist die beobachtete Leuchtdauer für alle festen Phosphore innerhalb der Meßgenauigkeit identisch mit der in Glycerin, die keine phosphoroskopisch nachweisbare Phosphoreszenz aufweisen[1]). Die Gesamtintensität des Nachleuchtens, dessen Vorhandensein ja aus den sonstigen Beobachtungen feststeht, muß also klein sein gegen die Intensität des

Tabelle 1.

	Farbstoff	$\tau \cdot 10^9$ sec	$\tau \cdot 10^9$ sec
Zimmertemperatur	Rhodulin orange . .	in Zucker $4 \pm 0,7$	in Glycerin $4,3 \pm 0,4$
		„ Gelatine $4,5 \pm 0,4$	—
	Uranin	„	„ 4,4
	Rhodamin B	„ $4,6 \pm 0,2$	„ 4,2
— 180°	Rhodulin orange (grünes Filter) . .	„ $4,9 \pm 0,7$	—
	Rhodulin orange (rotes Filter) . . .	„ 6,2	—
	Glühlampe	> 15	—

Fluoreszenzlichtes; die Fluoreszenz selbst hat eine Abklingungsdauer, die sich von der in der Flüssigkeit nicht wesentlich unterscheidet. Auf die grüne Bande des Rhodulinphosphors übt die Abkühlung auf — 180° zum mindesten keinen sicher nachweisbaren Einfluß aus, d. h. das Verhältnis der Intensitäten von Fluoreszenz und Phosphoreszenz bleibt angenähert dieselbe, wennschon eine gewisse Vermehrung der letzteren wohl doch vorhanden zu sein scheint. Dagegen übersteigt die Zunahme von τ für die orangefarbene Bande die Meßfehler um ein Vielfaches. Prinzipiell gestattet nun die Methode, die ja nur die mittlere Abklingungsdauer für die gesamte Lichtemission mißt, nicht, zwischen zwei Möglichkeiten zu unterscheiden: es kann entweder ein einheitlich abklingender Emissionsvorgang mit etwas längerer Halbwertperiode, eine etwas länger dauernde „Fluoreszenz", vorliegen, gegenüber der die ja auch sicher vorhandene Phosphoreszenz verschwindend kleine Intensität besitzt. Oder die Fluoreszenz verläuft mit derselben kurzen Dauer wie sonst, die

[1]) Wenn schon die möglichen Meßfehler nicht überschreitend, ist doch eine gewisse Vergrößerung von τ für die festen Lösungen angedeutet, die auch wegen der tatsächlich beobachtbaren Phosphoreszenz zu erwarten ist.

Phosphoreszenz aber hat so viel an Helligkeit gewonnen, daß der Schwerpunkt der gesamten Lichtemission dadurch auf eine meßbare spätere Zeit verschoben wird. Die früheren Beobachtungen mit dem rotierenden Phosphoroskop sprechen entschieden für die zweite Auffassung. Dann kann man die Größenordnung des Anteiles abschätzen, den Fluoreszenz und Phosphoreszenz zur totalen Lumineszenzhelligkeit beitragen. Setzt man nämlich für die Fluoreszenz allein $\tau_1 = 4{,}9 \cdot 10^{-9}$ sec, für die Phosphoreszenz allein $\tau_2 > 15 \cdot 10^{-9}$ sec und für Fluoreszenz + Phosphoreszenz $\tau_3 = 6{,}2 \cdot 10^{-9}$ sec, so betragen die zugehörigen Drehwinkel δ der Analysatornicols:

τ	δ	$\mathrm{tg}^2 \delta$
4,9	45,7°	1,060
6,2	42,9°	0,864
> 15	34,5°	0,473

Das Intensitätsverhältnis in den beiden Hauptachsenrichtungen des elliptisch polarisierten Lichtes ist gegeben durch:

$$\frac{a^2}{b^2} = \mathrm{tg}^2 \delta \text{ [1]}.$$

Denkt man sich das effektiv beobachtete Licht J_2 mit seiner durch den Drehwinkel δ_2 charakterisierten Elliptizität entstanden durch Superposition zweier Strahlen J_1 und J_3, die jeder für sich einen Drehwinkel δ_1 bzw. δ_3 ergeben würden, so muß sein:

$$\mathrm{tg}^2 \delta_2 = \frac{\mathrm{tg}^2 \delta_1 + k \cdot \mathrm{tg}^2 \delta_3}{1 + k}; \quad k = \frac{\mathrm{tg}^2 \delta_1 - \mathrm{tg}^2 \delta_2}{\mathrm{tg}^2 \delta_2 - \mathrm{tg}^2 \delta_3},$$

wenn k das Verhältnis zwischen den Intensitäten der beiden Komponenten $J_3 : J_1$ darstellt. Also für die hier angenommenen Zahlenwerte:

$$k = \frac{1{,}060 - 0{,}864}{0{,}804 - 0{,}473} = \frac{196}{391} = 0{,}5.$$

Unter diesen Voraussetzungen ist also die Fluoreszenzintensität doppelt so groß als die Phosphoreszenzintensität, diese macht ungefähr 33% der gesamten, zur Beobachtung gelangenden Lichtemission aus. Der berechnete Wert von k hängt sehr stark von der Größe von τ_1 bzw. δ_1 für die Fluoreszenz allein ab, die ja nicht direkt bekannt ist und mit einiger Willkür angesetzt wurde. Für $\tau_1 = 5{,}5 \cdot 10^{-9}$ z. B. würde $\delta_1 = 44{,}4^0$ und $k = 0{,}24$; und für $\tau_1 = 6{,}2 \cdot 10^{-9}$ ($= \tau_2$!) würde natürlich $\delta_1 = \delta_2$ und $k = 0$; dagegen macht eine weitere Verkürzung von τ_1 relativ

[1] l. c.

weniger aus, erst für $\tau_1 = 3{,}7 \cdot 10^{-9}$ ($\delta = 48{,}25^0$) wird $k = 1$ (50% Phosphoreszenz) und selbst für $\tau_1 = 0$ (wie es bei reiner Streuung oder Reflexion gilt) wäre $\delta_1 = 56^0$ und somit $k = 2{,}2$ (69% Phosphoreszenz) Der Größenordnung nach dürfte also die obige Rechnung den richtigen Wert ($\sim 33\%$) für den Beitrag liefern, der in der Lumineszenzemission der orangefarbenen Bande eines Rhodulinphosphors während fortdauernder Erregung in jedem Augenblick als Phosphoreszenz emittiert wird.

In Tabelle 2 sind die mit dem Fluorometer erhaltenen mittleren Abklingungszeiten für eine weitere Gruppe photolumineszierender Stoffe zusammengestellt.

Tabelle 2.

Substanz	Rubin	Uranglas	Uranylnitrat (Kristall)	Uranylsulfat (in H_2SO_4 gelöst)	Glühlampe
$\tau \cdot 10^9$ sec	>15	>15	5,1 (?)	1,9	>15

Für Uranglas haben schon Wawilow und Lewschin mit ihren Synchronphosphoroskop gezeigt, daß es keine echte Fluoreszenz emittiert, d. h. daß der während einer sehr kurzdauernden Erregung durch einen Funken ausgestrahlte Teil der Sekundäremission verschwindend klein ist; das wird durch unsere Messung bestätigt[1]). Dasselbe Resultat erhalten wir beim Rubin, auch hier wird der überwiegend große Teil der aufgenommenen Energie im Nachleuchten verausgabt. Dabei läßt sich am Rubin bei Zimmertemperatur die Phosphoreszenz nach Becquerel über etwa $^1/_{100}$ sec verfolgen, am Uranglas klingt sie, wie Wood mit dem am Anfang dieser Arbeit beschriebenen rotierenden Phosphoroskop nachgewiesen hat, in etwa 10^{-2} sec vollständig ab. Das Fehlen echter Fluoreszenz läßt sich bei den Woodschen Versuchen nicht erkennen, weil er ohne komplementäre Farbfilter gearbeitet hat und daher an der Auftreffstelle des Primärlichtes die Lumineszenz durch die weit intensivere diffuse Streustrahlung vollkommen überdeckt wurde. Dagegen haben wir den entsprechenden Versuch mit einem Rubin durchgeführt und festgestellt, daß tatsächlich

[1]) Die Richtigkeit des anderen von Wawilow und Lewschin aus ihren Beobachtungen gezogenen Schlusses, daß nämlich hier zwischen den Moment der Erregung und den Beginn der Emission eine „Dunkelzeit“ sich einschiebt, glauben wir anzweifeln zu müssen, wie überhaupt unseres Erachtens, abgesehen von dem einen ganz andersgearteten Fall des Bandennachleuchtens im Hg-Dampf (von Wood einwandfrei festgestellt), die Existenz einer derartigen Dunkelzeit noch nie nachgewiesen worden ist. Da die Herren Wawilow und Lewschin jedoch laut schriftlicher Mitteilung mit einer experimentellen Nachprüfung ihres Befundes beschäftigt sind, möchten wir eine Diskussion der Frage bis auf weiteres zurückstellen.

bei Verwendung gut kompensierter Filter der Punkt, an dem auf der rotierenden Scheibe das leuchtende Band beginnt, um von dort über etwa 60^0 sichtbar zu bleiben, in keiner Weise durch besondere Helligkeit ausgezeichnet ist, sondern nur als der Anfang einer stetig abfallenden Leuchtintensität erscheint.

Wir haben dann weiter die Leuchtdauer von Uransulfat in konzentrierter Schwefelsäure gemessen, weil entgegen allen anderen Erfahrungen, die über flüssige Lösungen vorliegen, F. Perrin [1]) hierfür eine phosphoroskopisch nachweisbare Phosphoreszenz ($\tau \sim \frac{1}{2} \cdot 10^{-3}$ sec) beobachtet hat. Wir konnten dies nicht bestätigen, vielmehr ist die in Tabelle 2 mitgeteilte Abklingungszeit von $\tau = 1{,}9 \,.\, 10^{-9}$ sec so ziemlich die kürzeste, die bis jetzt überhaupt für einen Fluoreszenzprozeß gefunden wurde; wenn daneben wirklich noch eine relativ so lange währende Phosphoreszenz existieren sollte, so müßte sie verschwindend kleine Intensität besitzen [2]). Das Fluoreszenzlicht des in H_2SO_4 gelösten Uranylsulfats ist auch bei polarisierter Erregung vollkommen unpolarisiert, während Fluoreszeinnatrium im gleichen Lösungsmittel unter gleichen Bedingungen merklich polarisierte Fluoreszenz aussendet. Schließlich wurde mit dem Fluorometer auch noch ein kristallisiertes Uransalz, Uranylnitrat, untersucht, weil es interessant schien, ob hier die Verhältnisse ebenso liegen wie beim Uranglas. Leider war der uns zur Verfügung stehende Kristall nicht ganz klar, und da wegen der Lichtschwäche der Erscheinung kein Blauglas in den erregenden Strahlengang gebracht werden konnte, gelangte durch das vor dem Auge befindliche Grünfilter mit dem Lumineszenzlicht ein schwer abzuschätzender Betrag von Streulicht zur Beobachtung. Dieser Umstand muß, da das letztere ja natürlich eine „Abklingungszeit“ $\tau = 0$ besitzt, den Schwerpunkt des Nachleuchtens nach zu kleinen Zeiten hin verschieben. Wir möchten daher das Resultat mit allem Vorbehalt wiedergeben. Wenn aber der von uns erhaltene Wert $\tau = 5{,}1 \,.\, 10^{-9}$ sec nicht allzusehr ver-

[1]) F. Perrin, C. R. **182**, 919, 1926.

[2]) Vielleicht liegt der Unterschied doch in der Zähigkeit oder Konzentration der Lösung; die von uns verwandte war noch ziemlich dünnflüssig; dagegen fanden Nichols und seine Mitarbeiter für verschiedene Uransalze (Phosphate usw.), die in überschüssiger Säure zu einem eben noch plastischen „Syrup“ gelöst waren, ziemlich kräftiges Nachleuchten. Vgl. hierzu E. L. Nichols und Hower, Fluorescence of the Uranyl Salts, S. 48. Washington 1919. Im übrigen ist die theoretische Überlegung, im Zusammenhang mit der Perrin die oben erwähnte Beobachtung mitteilt und derzufolge ein enger Zusammenhang zwischen Lichtausbeute und Abklingungsdauer bei der Photolumineszenz existiert, von dem einen von uns (E. Gaviola, l. c.) in vollem Umfang als richtig erwiesen, nur daß die dabei für Flüssigkeiten gemessenen Abklingungszeiten durchweg unterhalb von $5 \,.\, 10^{-9}$ sec lagen.

fälscht ist, so hieße dies, daß der Vorgang sich im kristallisierten Uransalz wesentlich anders abspielt als im Uranglas: im Kristall würde wieder ein sehr großer Teil der Gesamtemission auf echte Fluoreszenz („Momentanzentren") entfallen. Für die Phosphoreszenz fester Uranylsalze haben Nichols, Merrit und Hower in zahlreichen Fällen ebenso wie für die des Uranglases stets Abklingungsdauern von der Größenordnung 10^{-4} bis 10^{-3} sec gefunden[1]), was bei unserer Meßmethode schon als $\tau = \infty$ ($< 15 \cdot 10^{-9}$ sec!) erscheinen muß.

Nach diesen Ergebnissen muß man also für die Photolumineszenz drei verschiedene Hauptfälle unterscheiden.

1. Reine Fluoreszenz (nur „Momentanzentren"): wohl in allen tropfbar flüssigen Lösungen [Lenardphosphore[2]) im „oberen" und „unteren" Momentanzustand]; $\tau \sim 3 \cdot 10^{-9}$ sec. Bei polarisierter Erregung ist das Fluoreszenzlicht je nach der Natur des Lösungsmittels und der gelösten Substanz unpolarisiert oder partiell polarisiert.

2. Nebeneinander Fluoreszenz und Phosphoreszenz (sowohl „Momentan-" als „Dauerzentren"): in festen Farbstoffphosphoren, vielleicht auch in Uransalzkristallen (Lenardphosphore im „Dauerzustand" bei hinreichender Konzentration des wirksamen Metalls); je nach Überwiegen des einen oder des anderen Prozesses erhält man mittlere Abklingungszeiten von $\tau \sim 10^{-8}$ sec bis zu beliebig großen Werten[3]). Bei polarisierter Erregung sind entweder Fluoreszenz und Phosphoreszenz im gleichen Maße polarisiert oder beide unpolarisiert; von mehreren gleichzeitig vorhandenen Emissionsbanden eines Phosphors können die einen dem ersten, die anderen dem zweiten Typus angehören.

3. Reine Phosphoreszenz (nur „Dauerzentren"): im Rubin, im Uranglas (Lenardphosphore im Dauerzustand bei sehr kleinem Gehalt an wirk-

[1]) Wegen des komplizierten, uns hier nicht weiter interessierenden Verlaufs, den die Abklingungskurve der Phosphoreszenz bei den Uransalzen und Gläsern aufweisen soll, vgl. Nichols und Hower, l. c. S. 47 ff.

[2]) In Klammern sind jedesmal die Bedingungen beigefügt, unter denen die analogen Erscheinungen an Lenardphosphoren auftreten; es fehlt allerdings bis jetzt der Nachweis, daß auch der von Lenard als solcher bezeichnete „Momentanprozeß" in derart kurzen Zeiten verläuft, wie wir es für die Farbstoffphosphore gefunden haben. Bemerkenswert ist, daß für den Momentanprozeß der Lenardphosphore eine ganz andere Erregungsverteilung existiert wie für den Dauerprozeß derselben Emissionsbande: hier kommen also sicher für beide Prozesse verschiedene Erregungsmechanismen in Betracht.

[3]) Die Phosphoreszenz ihrerseits scheint in der Regel keinen einheitlichen Verlauf aufzuweisen, die Abklingung läßt sich in den verschiedensten Fällen (Lenardphosphore, Uransalze usw.) nur durch Superposition einer ganzen Reihe einzelner Prozesse darstellen.

samem Metall). Hier scheint die Polarisation der Sekundärstrahlung in der Regel nicht von der Polarisation des erregenden Lichtes abzuhängen, sondern — wenn überhaupt vorhanden — durch die Kristallstruktur des Phosphors selbst bedingt zu sein.

Eine stetige Überführung vom Fall 1 in den Fall 3 kommt nicht vor, sondern nur ein unabhängiges Nebeneinander der beiden Fälle (wie in 2), die offenbar auf zwei ganz verschiedenen Erregungsmechanismen beruhen — vielleicht für die Fluoreszenz auf einer ganz im Innern eines Atoms oder doch eines Moleküls vor sich gehenden Elektronenumlagerung, für die Phosphoreszenz auf einer vollständigen Abtrennung eines Elektrons. Die Abklingungsdauer der Phosphoreszenz ist bekanntlich im allgemeinen sehr stark von der Temperatur abhängig, sie wird mit wachsender Erwärmung immer kürzer; es wäre interessant, festzustellen, ob unter diesen Umständen die Phosphoreszenz schließlich ganz in Fluoreszenz übergeht. Nach den hier entwickelten Vorstellungen dürfte das kaum zutreffen: die Zeit, in der ein völlig losgelöstes Elektron infolge der Wärmebewegung zu seinem Atom zurückgeführt wird, kann im Mittel bei hohen Temperaturen sehr klein werden, aber wohl nicht von der Größenordnung, wie sie für inneratomare Prozesse die Regel ist.

Berlin, Physikalisches Institut der Universität, April 1927.



Beobachtungsergebnisse über die Lichtzerstreuung im Wassernebel. I.

Von **G. I. Pokrowski** in Moskau.

Mit 10 Abbildungen. (Eingegangen am 7. April 1927.)

Es werden in dieser Arbeit die Beobachtungsergebnisse über die Intensität und Polarisation von Nebelteilchen (Wassertropfen etwa von 0,4 bis 0,7 μ Durchmesser) mitgeteilt. Der Nebel wird durch die Kondensation eines Strahles von Wasserdampf erhalten. Die Beobachtungen sind in qualitativer und teilweise auch in quantitativer Übereinstimmung mit der Theorie von Rayleigh-Mie.

Die elektromagnetischen Theorien der Lichtzerstreuung, die von Rayleigh[1]) und Mie[2]) für Teilchen von Kugelform ausgearbeitet sind, ergeben, wie es insbesondere die Rechnungen von Blumer[3]) zeigten, ein recht kompliziertes Bild dieser Erscheinung (für größere Teilchen). Im allgemeinen kann man auch schon jetzt annehmen, daß diese theoretischen Verhältnisse auch experimentell verwirklicht werden können[4]).

Aus allen trüben Medien, auf welche die genannte Theorie anwendbar ist, bietet eines, nämlich der Wassernebel, ein besonderes Interesse im Hinblick auf die Optik der Erdatmosphäre sowie auch der Atmosphären anderer Planeten.

Es ist deshalb von Bedeutung, die theoretischen Ergebnisse für diesen Fall eingehend experimentell nachzuprüfen was das Ziel der vorliegenden Arbeit bildet.

Zur Erzeugung des zu untersuchenden Nebels wurde die folgende Methode verwendet. Es wurde ein aus einer schmalen Düse austretender Strahl von Wasserdampf durch Berührung mit kalter Luft kondensiert. Es ist klar, daß bei einer solchen Kondensation die größten Wassertröpfchen sich zuerst in den äußeren, mit der Luft direkt in Berührung kommenden Teilen des Dampfstrahles bilden müssen.

Verbindet man also in einem Querschnitt des Dampfstrahles[5]) (Fig. 1) durch Linien die Stellen mit gleich großen Teilchen, so muß man Kurven etwa von einer Parabelform erhalten, deren Achse die Achse des Strahles selbst ist. Beobachtet man somit den Nebel im Strahl in einer gewissen

[1]) Lord Rayleigh, Phil. Mag. **47**, 375, 1899.

[2]) G. Mie, Ann. d. Phys. **25**, 377, 1908.

[3]) Hans Blumer, ZS. f. Phys. **32**, 119, 1925; **38**, 304, 920, 1926.

[4]) G. I. Pokrowski, ebenda **41**, 493, 1927.

[5]) Der Querschnitt ist durch eine der Bewegungsrichtung des Dampfes parallele Fläche gebildet.



Entfernung von der Düsenöffnung normal zur Bewegungsrichtung des Dampfes, so muß man gleichzeitig das Licht, welches von Teilchen verschiedener Größe gestreut wurde, erblicken. Um möglichst nur gleich große Nebelteilchen auf gegebenem Querschnitt des Strahles zu erhalten, also um die beschriebenen Kurven möglichst in gerade Linien überzuführen, wurde der Dampfstrahl in einem sich bewegenden Luftstrom (durch einen elektrischen Ventilator erzeugt) kondensiert. Dabei wurde die Geschwindigkeit der Luft größer als die des Dampfes genommen, weshalb die äußeren Dampfschichten sich schneller als die inneren bewegen mußten. Auf diese Weise wurden die Kurven der Fig. 1 möglichst verflacht. Dabei erhielt auch der Dampfstrahl bis etwa 10 cm von der Düsenöffnung eine konstante Kegelform.

Fig. 1.

Es ist nicht leicht, alle Faktoren, die die Größe der in unserem Falle sich bildenden Teilchen bedingen, in Betracht zu ziehen. Somit werden wir hier die Erscheinung nur in erster Annäherung betrachten. In Abhängigkeit von der Kondensationsgeschwindigkeit kann man folgende beiden Grenzfälle erhalten.

Der erste Grenzfall wird dann zustande kommen, wenn die Zahl der Kondensationszentren so klein und die Geschwindigkeit des Dampfes so groß ist, daß nur ein kleiner Teil des ganzen Dampfes vor der Zerstreuung in der Luft in die flüssige Phase übergeht. Den anderen Grenzfall haben wir dann, wenn der ganze übersättigte Dampf kondensiert wird. Die Erscheinung dürfte in Wirklichkeit dem ersten Falle näher kommen.

Für diesen Fall kann angenommen werden, daß die Geschwindigkeit der Kondensation, also $\frac{d\alpha}{dt}$, wo α den Teilchenumfang (in Wellenlängen gemessen) bedeutet, dem Überschuß der Konzentration des Dampfes über die Konzentration des bei der entsprechenden Temperatur gesättigten Dampfes proportional ist. Nimmt man außerdem noch an, daß die Bewegung des Dampfes eine gleichmäßige ist, so muß dt proportional dx sein, wo x die Entfernung von der Düsenöffnung bedeutet. Man erhält also

$$\frac{d\alpha}{dx} = k(Q - S), \tag{1}$$

wo Q die Konzentration des Wasserdampfes in der gegebenen Entfernung, x und S die entsprechende Konzentration des gesättigten Dampfes bedeuten. k ist ein von der Geschwindigkeit des Strahles und den Kondensationsbedingungen abhängender Proportionalitätsfaktor.

Nimmt man an, daß der Strahl eine Kegelform hat und daß die Temperatur des austretenden Dampfes gleich 100° ist, so erhält man für Q (in relativen Einheiten) folgenden Ausdruck:

$$Q = \frac{b^2 + [(x+b)^2 - b^2]\frac{A}{F(100)}}{(x+b)^2}. \tag{2}$$

Hier ist A der Wassergehalt der Luft im Laboratorium, $F(100)$ die Dichte des bei 100° gesättigten Wasserdampfes (in entsprechenden Einheiten gemessen). Die Bedeutung von b veranschaulicht die Fig. 2.

Für S (in denselben Einheiten gemessen wie Q) erhält man die Formel

$$S = \frac{F(t)}{F(100)}, \tag{3}$$

wo t die Temperatur des Strahles bedeutet.

Wird, wie gesagt, nur ein kleiner Teil des Dampfes verflüssigt, so kann man auf die dadurch entstehende Änderung von Q verzichten. Dann erhält man aus (1), (2) und (3) nach der Integration

$$\alpha = k\left[\left(1 - \frac{A}{F(100)}\right)\cdot\int_0^x \frac{b^2}{(x+b)^2}\,dx + \frac{A}{F(100)}\cdot\int_0^x dx - \int_0^x \frac{F(t)}{F(100)}\cdot dx\right]$$

oder

$$\alpha = k\left[b\left(1 - \frac{b}{b+x}\right)\left(1 - \frac{A}{F(100)}\right) + \frac{A}{F(100)}\cdot x - \int_0^x \frac{F(t)}{F(100)}\cdot dx\right]. \tag{4}$$

Verzichtet man darauf, daß der Wassergehalt der Laboratoriumsluft die spezifische Wärme dieser Luft etwas ändert, so erhält man für t den Ausdruck

$$t = \frac{100\,c_1 d_1 b^2 + t_0 c_2 d_2 [(b+x)^2 - b^2]}{c_1 d_1 b^2 + c_2 d_2 [(b+x)^2 - b^2]}. \tag{5}$$

Hier sind c_1 und d_1 entsprechend die spezifische Wärme [1]) und die Dichte bei 100° von Wasserdampf und c_2 und d_2 die entsprechenden Werte für Luft. Die Temperatur der Luft im Laboratorium ist mit t_0 bezeichnet.

Nachdem die Werte von t für genügend kleine Intervalle von x mit Hilfe der Formel (5) berechnet sind, wird es möglich, den letzten Summanden der Formel (4) graphisch oder in einer anderen Weise zu integrieren, wonach auch der Wert von α für verschiedene x ermittelt

[1]) Bei konstantem Drucke, da der Druck im Dampfstrahl sich nur sehr wenig ändert.

werden kann. Tabelle 1 und Fig. 3 geben die Resultate für den Fall, daß $k = 1$ und $b = 1$ (x ist also in solchen Einheiten gemessen, die gleich b sind).

Tabelle 1.

x . .	0	1	2	3	4	5	6	7	8	9
α . .	0,00	0,26	0,39	0,45	0,48	0,50	0,50	0,51	0,51	0,51

x . .	10	11	12	13	14	15	16	20	30	40
α . .	0,50	0,50	0,49	0,48	0,47	0,46	0,45	0,39	0,26	0,11

Bei der Berechnung der hier vorgeführten Werte wurde angenommen, daß der Druck des gesättigten Dampfes über der Kugeloberfläche der-

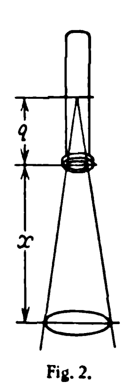


Fig. 2.

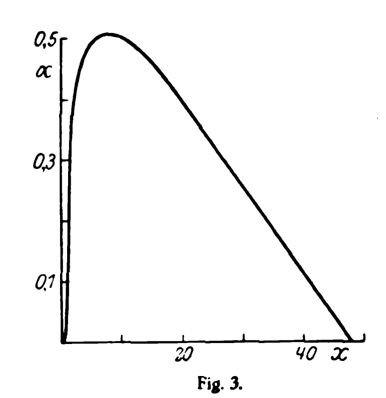


Fig. 3.

selbe ist wie über einem flachen Wasserspiegel. In Wirklichkeit wird der Dampfdruck über einer Kugeloberfläche etwas größer sein, nämlich (nach **Kelvin**)

$$p = \frac{2 \cdot \sigma \cdot d}{r \cdot D}$$

betragen, wo σ die Oberflächenspannung, r den Teilchenradius, d und D entsprechend die Dichte des Dampfes und der Flüssigkeit bedeuten. Wie das Experiment weiter zeigen wird, haben wir es in unserem Falle mit Teilchenradien von einigen hundert mμ zu tun. Für so große Teilchen wird schon p genügend klein und kann vernachlässigt werden.

Außer dieser Fehlerquelle sind noch andere zu erwarten. Da das Wasser hauptsächlich auf Staubteilchen kondensiert wird und diese Teilchen teilweise auflöst, so muß dadurch der Dampfdruck verkleinert

werden. Bei der Verdampfung wird die Konzentration größer, was den Wert von $\frac{d\alpha}{dx}$ in gewissem Maße ändern muß[1]).

Schließlich können die Teilchen elektrisiert sein. Dadurch muß nach J. J. Tompson der Dampfdruck um den Wert $\frac{e^2 . d}{8\pi . r^4 . \varepsilon . D}$ verkleinert werden. Hier ist e die Teilchenladung und ε die Dielektrizitätskonstante des umgebenden Mediums. Jedenfalls wird dieser Wert unter unseren Verhältnissen sehr klein sein und kann auch vernachlässigt werden.

Wir gehen jetzt zum anderen Grenzfall über. Nimmt man an, daß die ganze Menge des Wasserdampfes $Q - S$ kondensiert wird, so ergibt sich für α folgender Ausdruck (die Dichte des Wassers ist gleich 1 angenommen):

$$\alpha = \frac{2\pi . r}{\lambda} = \frac{\sqrt[3]{\frac{6\pi^2(Q-S)}{n}}}{\lambda} = \frac{1}{\lambda}\sqrt[3]{\frac{6\pi^2}{n}} \cdot \sqrt[3]{Q-S}, \tag{6}$$

wo λ die Wellenlänge des Lichtes und n die Zahl der Kondensationszentren sind.

Berechnet man Q und S nach den Formeln (2) und (3) als Funktion von x, so können auch die entsprechenden Werte von α in relativen Einheiten ermittelt werden.

Tabelle 2 und Fig. 4 geben diese Werte für den Fall, daß

$$\frac{1}{\lambda}\sqrt{\frac{6\pi^2}{n}} = 1$$

ist. b ist gleich 1 angenommen.

Tabelle 2.

x	0	0,25	0,50	1	2	3	4	5	6
α	0	0,67	0,65	0,56	0,45	0,36	0,29	0,23	0,17

Wie die Fig. 4 zeigt, haben wir in diesem Falle eine Kurve, die der Kurve in Fig. 3 ähnlich ist, insofern einem steilen Anstieg bis zum Maximum ein langsamer Abfall folgt. Doch ist die ganze Kurve in der Richtung der x-Achse zusammengedrückt. Wie der Vergleich der

[1]) Vgl. N. Gudris und L. Kulikowa, Journ. d. Russ. Phys.-Chem. Ges. **56**, 167, 1924.

Formeln (1) und (6) zeigt, muß wirklich die Kurve der Fig. 4 sich dann mit der Abszissenachse schneiden, wenn die Kurve in Fig. 3 ihr Maximum erreicht. Da in den beiden Grenzfällen die Erscheinung qualitativ ähnlich verläuft, werden wir weiter nur den ersten Fall betrachten.

Die Intensität des Lichtes, welches vom Nebel, der sich im Dampfstrahl bildet, zerstreut wird, ist relativ sehr klein. Deshalb kann man auf die Sekundärbeleuchtung verzichten. Nimmt man außerdem an, daß jedem Werte von x nur ein einziger Wert von α entspricht, so muß der Nebelstrahl in einem bestimmten Abstand von der Düse solche optische Eigenschaften aufweisen, die denjenigen eines einzelnen Teilchens vom Umfang α entsprechen.

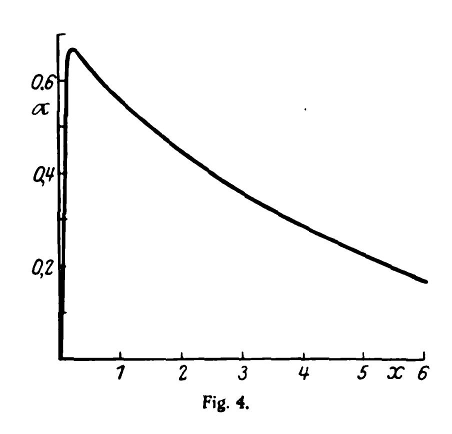


Fig. 4.

Die Intensität der beiden Komponenten des von Wasserkügelchen zerstreuten Lichtes wurde nach den Formeln der elektromagnetischen Theorie der Lichtzerstreuung von Blumer[1]) und Ray[2]) für verschiedene Teilchengrößen und verschiedene Winkel zwischen Primär- und Sekundärrichtung des Lichtes berechnet. Bezeichnet man die Intensitäten der Komponenten des zerstreuten Lichtes mit i_1 (elektrischer Vektor senkrecht zur Visionsebene) und i_2 (elektrischer Vektor parallel der Visionsebene), so erhält man für die Polarisation P folgenden Ausdruck:

$$P = \frac{i_1 + i_2}{i_1 - i_2}.$$

Ein besonderes Interesse bietet für uns das Verhalten von i_1 und P für den Ablenkungswinkel Θ gleich 80^0 (Winkel zwischen der Primär- und Sekundärrichtung der Strahlen).

In den Fig. 5 und 6 sind Kurven gegeben, die nach Punkten konstruiert sind, welche den Arbeiten von Blumer[3]) entnommen wurden. Aus Fig. 5 ist ersichtlich, daß i_1 nicht stetig mit α wächst, sondern ein Maximum bei etwa $\alpha = 1,5$ und ein Minimum bei $\alpha = 3$ bildet. Es

[1]) H. Blumer, ZS. f. Phys. **32**, 119, 1925; **38**, 304, 1926.
[2]) B. B. Ray, Proc. Indian Ass. f. Cult. of Science **7**, 10, 1921.
[3]) l. c.

muß bemerkt werden, daß wegen der geringen Zahl der berechneten Werte von i_1 die Kurven etwas unsicher verlaufen; doch muß man sich bisweilen mit der geringen Zahl der Punkte begnügen, da die Rechnungen sehr kompliziert sind. Für die Ziele dieser Arbeit ist jedenfalls die erhaltene Genauigkeit ausreichend.

Zuerst wenden wir uns der Frage nach dem Zusammenhang zwischen i_1 und x zu.

Aus der Annahme, daß im Nebel jedem x ein einziger Wert von i_1 entspricht, folgt die Konstanz der Teilchenzahl für alle x. Deshalb muß die Intensität des vom Nebelstrahl seitlich zerstreuten Lichtes derjenigen Intensität proportional sein, welche einem einzigen Teilchen entspricht.

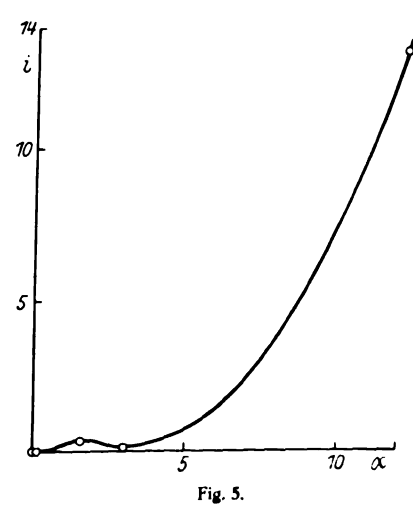


Fig. 5.

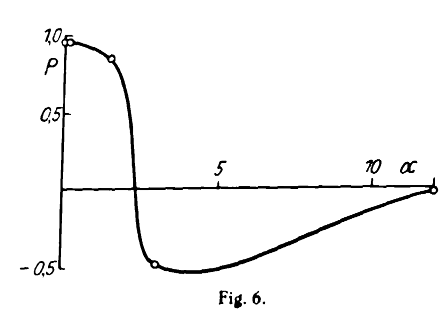


Fig. 6.

Um die Intensität des vom Nebelstrahl gestreuten Lichtes zu messen, wurde ein Spektrophotometer nach König-Martens verwendet. Das zerstreute Licht wurde mit Hilfe einer Linse auf demjenigen Spalt konzentriert, welcher die Komponente i durchließ. Der andere Spalt wurde mit einer Hilfslichtquelle beleuchtet.

Als Lichtquelle zur Beleuchtung des Nebelstrahles wurde eine 500-Watt-Nitralampe verwendet. Die Entfernung zwischen der Achse des Strahles und dem Mittelpunkt der Lichtquelle betrug 17 cm, die mittlere Breite der Lichtquelle 3,4 cm. Deshalb war das einfallende Licht etwas divergent, was die Beobachtungsergebnisse etwas verschlechtern mußte.

Die Tabelle 3 gibt die beobachteten Werte von i_1 in relativen Einheiten für $\Theta = 80^0$ und $\lambda = 550\ \mathrm{m}\mu$.

In der Fig. 7 sind die Resultate des Experiments (Kurve 1) und der Theorie (Kurve 2) zusammengestellt.

Tabelle 3.

x [1] .	0,2	0,3	0,4	0,5	0,6	0,7	0,8	0,9	1,0	1,1	1,2	1,3
i_1 . .	0,12	0,15	**0,16**	0,13	0,14	0,17	0,19	0,21	0,24	0,27	0,31	0,36

x . .	1,4	1,5	1,6	1,7	1,8	1,9	2,0	2,1	2,2	2,3	2,4	2,5
i_1 . .	0,44	0,49	0,54	0,59	0,66	0,71	0,74	0,75	0,77	0,79	0,81	**0,83**

x . .	2,6	2,7	2,8	2,9	3,0	4,0	5,0	7,0	8,0	9,0	10,0
i_1 . .	0,82	0,82	0,81	0,82	0,82	0,89	1,11	1,87	**2,31**	2,13	2,05

Die theoretische Kurve wurde folgendermaßen konstruiert: α wurde aus (4) berechnet ($b = 0,25$ cm, $k = 8$), wonach die entsprechenden Werte von i_1 nach der Kurve in Fig. 5 interpoliert wurden. Aus dem Vergleich der beiden Kurven geht hervor, daß die Annahme über die Konstanz der Teilchenzahl fallengelassen werden muß. Denn der bedeutende Anstieg von i_1 mit wachsendem x kann nur durch die Vermehrung der Kondensationszentren erklärt werden. Andererseits ist eine Analogie zwischen den beiden Kurven

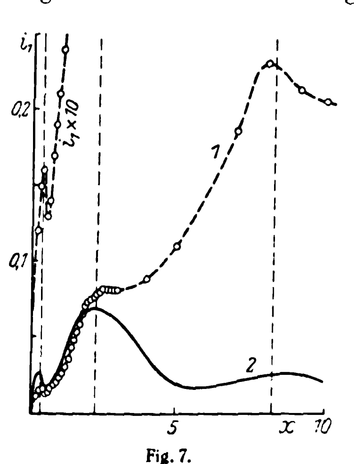


Fig. 7.

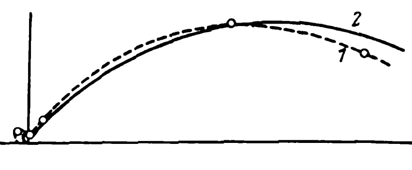


Fig. 8.

zu beobachten. Insbesondere ist es von Interesse, daß die drei Maxima der beiden Kurven genau miteinander übereinstimmen.

Noch eine bessere Übereinstimmung erhält man für die Abhängigkeit des Wertes i_1 von Θ. In der Fig. 8 ist eine Zusammenstellung der Theorie [2] (Kurve 2) und des Experiments (Kurve 1) gegeben.

Entsprechende Werte von i_1 gibt die Tabelle 4 ($x = 2,5$ cm, $\lambda = 550$ mμ).

[1]) In Zentimetern gemessen.

[2]) Die theoretischen Werte sind aus H. Blumer, ZS. f. Phys. **33**, 119, 1925, für $\alpha = 3$ entnommen.

Die Messungen der Polarisation wurden ebenfalls mit Hilfe des König-Martensschen Spektrophotometers ausgeführt. Vor den Spalten wurde eine Beleuchtungsvorrichtung aufgestellt, welche möglichst denselben Teil des Nebelstrahles auf beide Spalte projizierte. Dabei waren

Tabelle 4.

$\theta =$	15°	30°	60°	80°	135°
i_1 beob. . .	34,00	22,70	2,50	0,69	1,60
i_1 ber. . . .	36,60[1])	22,62	2,11	0,17	0,29

aber die Werte von Θ für die beiden Spalte etwas verschieden. Um den Fehler, der dadurch verursacht werden konnte, zu eliminieren, wurde jeder Wert von P viermal gemessen, indem das Spektrophotometer um seine optische Achse um 0, 90, 180 und 270° gegen seine normale Lage gedreht wurde. Aus den vier in solcher Weise erhaltenen Werten von P wurde dann das arithmetische Mittel gebildet. Diese Experimentalwerte gibt die Tabelle 5 ($\lambda = 550\,\mathrm{m}\mu$).

Tabelle 5.

x . .	0,3	0,4	0,5	0,6	0,7	0,8	0,9	1,0	1,1	1,2
P . .	0,32	0,28	0,20	0,13	0,07	0,03	0,00	-0,04	-0,06	-0,08
x . .	1,3	1,4	1,5	1,6	1,7	1,8	1,9	2,0	2,1	2,2
P . .	-0,10	-0,12	-0,13	-0,13	-0,14	-0,14	-0,15	-0,15	-0,15	-0,16
x . .	2,3	2,4	2,5	2,6	2,7	2,8	2,9	3,0	4,0	5,0
P . .	-0,16	-0,16	-0,17	-0,17	-0,17	-0,17	-0,17	-0,17	-0,16	-0,16

Der Vergleich dieser Experimentalwerte mit der Theorie ist in Fig. 9 gegeben.

Die theoretischen Zahlen von α wurden ebenso wie für die Konstruktion der Kurve 2 in Fig. 7 erhalten. Entsprechende Werte von P wurden aus der Fig. 6 entnommen.

In dieser Weise ist die Kurve 2 der Fig. 9 entstanden. Die Experimentalkurve ist durch die Nummer 1 bezeichnet. Der Vergleich der beiden Kurven zeigt, daß wir in Wirklichkeit außer den größeren Teilchen auch eine Anzahl kleinerer in dem Nebelstrahl haben. Diese Teilchen geben eine positive Polarisation, weshalb die Kurve 2 bedeutend höher

[1]) Nach den Werten von Blumer interpoliert.

verläuft als die Kurve 1. Doch ist auch an der Experimentalkurve eine Inversion zu beobachten, wie es die Theorie fordert.

Schließlich gibt die Tabelle 6 die Abhängigkeit zwischen P und Θ ($\lambda = 550\,\mathrm{m}\mu$, $x = 2{,}5\,\mathrm{cm}$).

Tabelle 6.

$\Theta =$	15°	45°	60°	80°	120°	135°
P	0,00	+ 0,04	— 0,05	— 0,17	+ 0,12	+ 0,20

Der Vergleich dieser Zahlen (Kurve 2) mit der Theorie (Kurve 2) ist in Fig. 10 gegeben.

Die theoretischen Werte von P sind bei Blumer für $\alpha = 3$ entnommen. Man sieht, daß, obwohl die Experimentalkurve durch Depolarisation bedeutend verflacht ist, aber doch eine Analogie zwischen den beiden Kurven zu beobachten ist. Es fallen nämlich die Maxima und

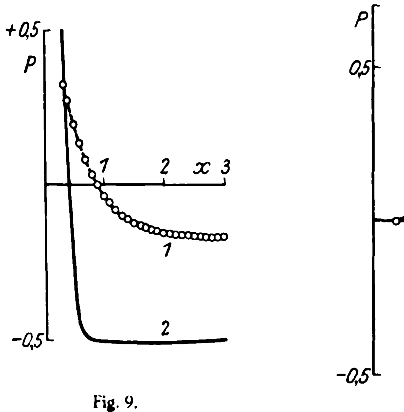


Fig. 9.

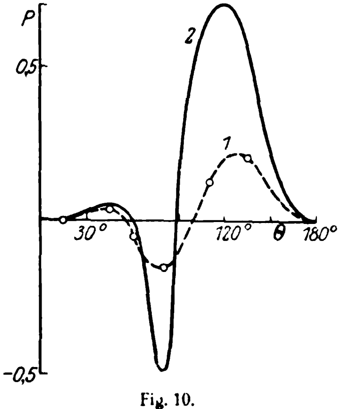


Fig. 10.

Minima genau auf dieselben Richtungen. Außerdem muß betont werden, daß, meinem Wissen nach, so große negative Polarisation bis jetzt noch an keinem Objekt beobachtet wurde.

Diese letzte Tatsache muß aber von gewisser Bedeutung für die Atmosphärenoptik sein. Es wäre kaum möglich, anzunehmen, daß diese negative Polarisation keine Rolle in dem diffusen Himmelslicht spielt.

Zum Schlusse danke ich herzlichst Herrn Prof. N. E. Uspenski, dem Direktor des Instituts, in welchem diese Arbeit ihre Verwirklichung fand.

Moskau, Physikal. Inst. d. Techn. Hochschule, März 1927.

(Mitteilung aus dem Physikalischen Institut der Universität Utrecht.)

Die Intensitätsverteilung in Aufnahmen von Spektrallinien und ihre Anwendung auf photometrische Messungen.

Von **L. S. Ornstein** und **M. Minnaert** in Utrecht.

Mit 7 Abbildungen. (Eingegangen am 29. April 1927.)

Es wird die Intensitätsverteilung innerhalb einer Spektrallinie berechnet unter den Annahmen, daß die Eigenbreite der Linie sehr klein ist und daß die Breite bestimmt wird durch Beugung und Spaltbreite. Experimentell wird gezeigt, daß die für photographierte Spektrallinien unter geeigneten Umständen bestimmte Intensitätsverteilung mit der theoretischen übereinstimmt. Die Bedeutung dieses Resultats für die Spektralphotometrie wird durch eine Reihe von Anwendungen gezeigt.

Als die Resultate der englischen Sonnenfinsternis-Expedition nach Sumatra (1926) in Gemeinschaft mit dem Utrechter Laboratorium photometrisch verarbeitet wurden, stellte Herr F. J. M. Stratton uns vor eine Aufgabe, deren Lösung zu der hier mitgeteilten Untersuchung Veranlassung gab. An einer Aufnahme des Flash-Spektrums zeigten die letzten Balmerlinien bei der Annäherung an die Seriengrenze eine allmählich abnehmende Schwärzung, die Intervalle zwischen den Linien aber eine zunehmende Schwärzung, bis an die Grenze selbst; beide gingen in der Schwärzung des Kontinuums über. Es wurde nun gefragt, ob die Schwärzung in den Intervallen entsteht, entweder durch eine kontinuierliche Schwärzung, welche sich von der Liniengrenze nach der roten Seite erstrecken würde, und etwa bei der zwanzigsten Linie unmerkbar klein geworden wäre oder durch die Häufung der Linien und das dadurch verursachte „Zusammenwachsen“ an der Basis. Mit der Methode, welche wir alsbald beschreiben werden, wurde es möglich, zu zeigen, daß die erste, gewöhnlich angenommene Interpretation sicher nicht die einzig mögliche ist, und daß selbst die zweite etwas wahrscheinlicher erscheint.

Wenn wir eine Spektrallinie photographiert haben, können wir versuchen, mit dem Mikrophotometer den Verlauf der Schwärzung innerhalb der Linie zu bestimmen und diese nach bekannten Methoden auf Intensitäten umzurechnen. Die auf diese Weise gefundene Intensitätsverteilung ist eine Funktion 1. von der Eigenbreite der Spektrallinie; 2. von den eventuellen Eigentümlichkeiten des Aufnahmeapparates: a) Verbreiterung durch den Spektrographen, b) Modifikationen durch die photographische Platte, c) Verzeichnung durch das Mikrophotometer.

Wir wollen untersuchen, bis zu welchem Betrage diese verschiedenen Ursachen in der Praxis eine Rolle spielen können, und werden vorläufig annehmen, daß die Spektrallinie selbst schmal ist gegenüber der instrumentellen Verbreiterung [1]).

a) Die Verbreiterung durch den Spektrographen entsteht durch die endliche Breite des Spaltes, durch die beschränkte Öffnung, welche die Beugungsfigur bestimmt, und schließlich durch mögliche Unvollkommenheit der optischen Teile (Gitter, Prismen, Linsen). Wie die Beugungsfigur und die Spaltbreite sich kombinieren, findet man folgenderweise.

Man denke sich die Beugungsfigur für unendlich schmalen Spalt gezeichnet; da die beugende Öffnung bei den meisten Spektrographen eine rechteckige Gestalt hat (Prisma, Gitter), ist die Intensitätsverteilung quer zur Spektrallinie durch eine Formel $i(x) = \frac{\sin^2 x}{x^2}$ gegeben, wo das Argument

$$x = \pi \frac{B}{\lambda} \cdot \frac{l}{f_2} \cos\alpha \cos\beta$$

ist. Hierbei bedeutet B die Breite der beugenden Öffnung, l die Entfernung auf der Platte, f_2 die Brennweite des Kamera-Objektivs. Der Winkel des austretenden Strahlenbüschels mit der Plattennormale sei α, mit der Normale auf der beugenden Öffnung β. — Es ist also x aufzufassen als eine bestimmte Bogenlänge, die in Radialen oder Graden angegeben sein kann (Fig. 1 und Fig. 2).

Bei endlicher Spaltbreite s wird den eintretenden Strahlen eine Ausbreitung gegeben über einen Winkel $\frac{s}{f_1}$, wo f_1 die Brennweite des Kollimators angibt. Diesem Winkel korrespondiert derselbe Winkel der austretenden Strahlen und das Argument

$$\sigma = \pi \cdot \frac{B}{\lambda} \cdot \frac{s}{f_1},$$

das wir auf der Skale der Beugungsfigur $i(x)$ angeben können.

Man berechnet nun durch graphische Integration die Intensitätskurve für die Spaltbreite s

$$j(x) = \int_{x - \sigma/2}^{x + \sigma/2} i(\xi)\, d\xi.$$

[1]) Ähnliche Untersuchungen wurden an Interferentialapparaten durch P. P. Koch, Ann. d. Phys. **42**, 1, 1912, ausgeführt.

Um für die Zukunft Arbeit zu sparen, haben wir das unbestimmte Integral

$$J = \int i(x)\, dx = \int \frac{\sin^2 x}{x^2}\, dx$$

graphisch berechnet und in Fig. 2 dargestellt, so daß die Punkte

$$j(x) = J_{x + \sigma/2} - J_{x - \sigma/2}$$

sich einfach als Differenz je zweier Ordinaten ablesen lassen.

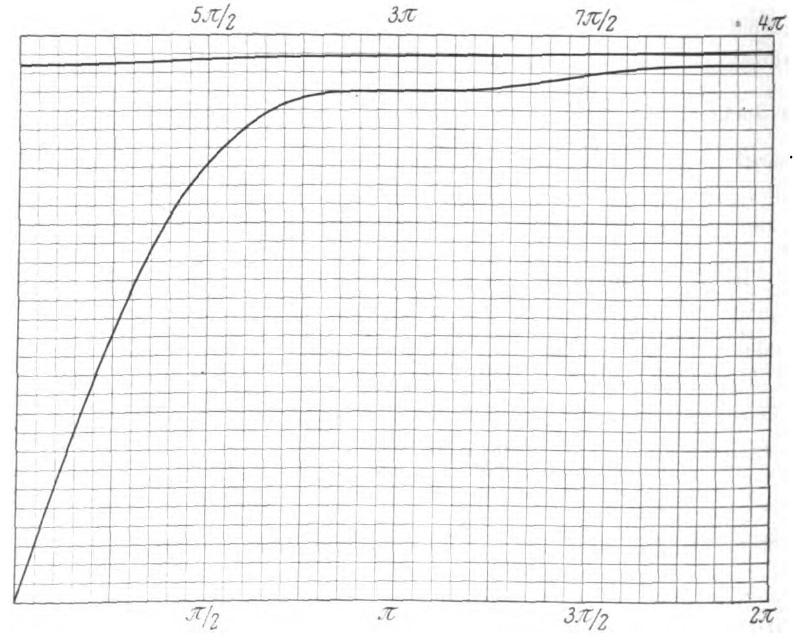


Fig. 1. Das unbestimmte Integral $J = \int \frac{\sin^2 x}{x^2} dx$.

Schließlich ist noch die richtige Skale der neuen Kurve zu bestimmen. Die zentrale Ordinate setze man gleich 100; die Skale der Abszissen findet man durch die Überlegung, daß die Abszisse $180^0 = \pi$ einem Abstande $\frac{\lambda f_2}{B \cos\alpha \cos\beta}$ auf der Platte, oder daß die schon berechnete Abszisse σ einem Abstande $s \frac{f_2}{f_1 \cos\alpha}$ entspricht. Eine Auswahl der auf diese Weise erhaltenen Kurven für verschiedene Werte von σ zeigt Fig. 2.

b) Die photographischen Effekte sind solche, wie sie unter anderem von Ross untersucht wurden [1]). Wir wollen die Schwärzungs-Intensitätsskale aus der Schwärzung großer Felder bestimmen, welche mit bekannten Intensitäten auf der Platte photographiert worden sind, und wir wollen versuchen, diese Skale für die kleinen Gebiete innerhalb der Spektrallinie mit ihren schnell veränderlichen Abstufungen zu gebrauchen. Wir fordern, daß sich dann die richtige Intensitätsverteilung ergeben soll, wie sie vom Spektrographen wirklich geliefert wird. Das wird nur der Fall sein,

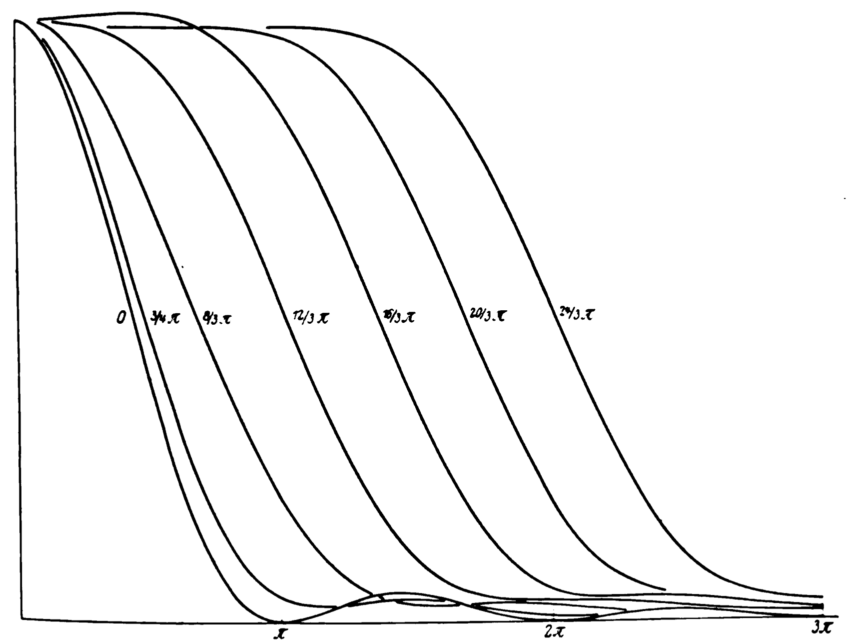


Fig. 2. Theoretische Intensitätsverteilung bei verschiedenen Spaltbreiten. Gewählt sind die Breiten $\sigma = {}^4/_3\,\pi,\ {}^8/_3\,\pi,\ {}^{12}/_3\,\pi,\ {}^{16}/_3\,\pi,\ {}^{20}/_2\,\pi,\ {}^{24}/_3\,\pi$ (vgl. S. 406).

wenn alle „Nachbar-Effekte“ ausgeschlossen sind, wie die Zerstreuung des Lichtes in der Emulsion, die Entwicklungseffekte von Kostinsky und Eberhard, die Verzerrung der Gelatine usw.

c) Die Ausmessung unserer Platten geschah immer mit einem Mikrophotometer nach Moll. Bei diesem Instrument wird bekanntlich der Glühdraht einer Nitralampe 10- bis 20 mal verkleinert auf der photographischen Platte abgebildet, und diese wieder auf die lineare Thermosäule vergrößert, welche die Strahlung mißt. Der Teil der Platte, welcher

[1]) Fr. E. Ross, Astrophys. Journ. **53**, 349, 1921.

auf den Spalt vor der Thermosäule abgebildet wird, ist im allgemeinen genügend schmal. Der beleuchtete Teil der Platte ist aber meist einige Male größer; in diesem Gebiete treten nun Ablenkungen und Zerstreuungen der Lichtstrahlen an den Silberkörnern ein, so daß die in einem Punkte gefundene Schwärzung durch die Schwärzung in den umgebenden Punkten beeinflußt wird. Um diese bekannte Fehlerquelle zu vermeiden, gibt es natürlich ein einfaches Mittel: man muß die Beleuchtungslampe so weit entfernen, daß das Bild des Glühdrahtes so schmal wie möglich werde. Freilich wird dieser Forderung eine Grenze gesetzt durch die Abnahme der Intensität und die Kleinheit der Ausschläge des Mikrophotometers, welche alsbald nicht mehr genügend genau meßbar sein würden[1]).

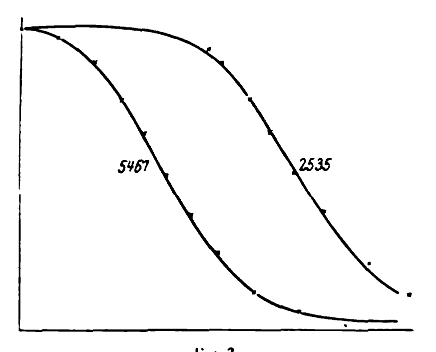


Fig. 3.
Theoretische Beugungskurven eines Spektrographen mit endlicher Spaltbreite für die Linien. ××× Gemessene Intensität.

Es wurde nun untersucht, unter welchen Umständen die aus a) berechnete Intensitätsverteilung mit der gemessenen übereinstimmte, die Verbreiterung der Linie also nur der Beugung und endlichen Spaltbreite zuzuschreiben ist[2]). Eine Reihe Aufnahmen wurde mit der Quecksilberlampe und dem Quarzspektrographen ausgeführt, wobei die gemessene Halbbreite der Linien im allgemeinen mit 0,09 bis 0,11 mm korrespondierte.

Diese Linien wurden mit dem Mikrophotometer durchgemessen; die Intensitätsskale wurde durch Aufnahmen von kontinuierlichen Spektren

[1]) In der ursprünglichen Mollschen Konstruktion wird der Glühdraht der Lampe nicht direkt auf der Platte abgebildet, sondern erst auf einem Spalt, der dann selbst als sehr schmales leuchtendes Objekt benutzt wird. Bei dieser Anordnung ist der erwähnte Fehler selbstverständlich geringer als bei dem Mikrophotometer, welches im hiesigen Institut benutzt wird, wo der erste Spalt der größeren Lichtstärke wegen fortgelassen ist.

[2]) Die hierauf bezüglichen Platten wurden auf unserer Bitte von Fräulein M. B. Coelingh und Fräulein J. G. Eymers in dankenswerter Weise aufgenommen und durchgemessen.

mit verschiedenen Spaltbreiten erhalten, und die hieraus abgeleitete Schwärzungskurve wurde benutzt, um die Intensitätsverteilung innerhalb der Linie zu berechnen. In dieser Weise wurden die Linien 5461, 4078, 3342, 3126, 3024, 2537, 2482 untersucht.

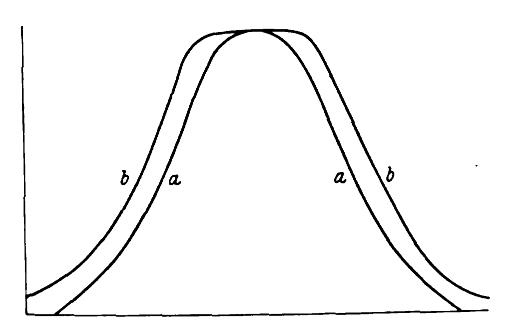


Fig. 4.
Intensitätsverteilung in Aufnahmen der Quecksilberlinie 5461,
a) entwickelt mit Rodinal $^1/_{20}$, b) entwickelt mit Glycin.

Es ergab sich in allen Fällen, daß die Intensitätsverteilung mit großer Genauigkeit gefunden wurde, wie sie durch Beugung und Spaltbreite gegeben war. (Fig. 3 zeigt eine Auswahl von den erhaltenen Kurven.) Um diese Übereinstimmung zu erreichen, mußten aber die folgenden Bedingungen sehr sorgfältig innegehalten werden.

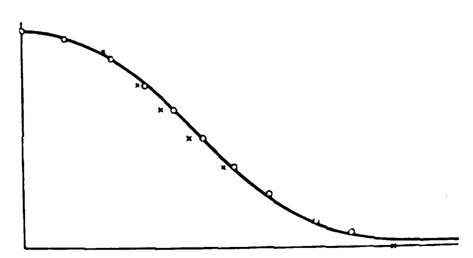


Fig. 5. Eine Spektrallinie,
photometriert bei zwei verschiedenen Abständen der Beleuchtungslampe.
⊙⊙⊙ bei großem Abstande; ××× bei kleinem Abstande.
Die Kurve ist die theoretisch berechnete Intensitätsverteilung.

Als Entwickler mußte Rodinal $^1/_{20}$ benutzt werden; ging man über zu Glycin, so wurde die Übereinstimmung zwischen den berechneten und gemessenen Kurven direkt gestört (Fig. 4). Andere Untersuchungen im hiesigen Laboratorium haben gezeigt, daß der Eberhard-Effekt bei Glycin viel größer ist als bei Rodinal $^1/_{20}$. Auch bei unseren Spektrallinien tritt der Einfluß des Entwicklers deutlich auf.

Immer wurde mit so weit wie möglich entfernter Lampe photometriert, so daß das Bild des Glühdrahtes auf der Platte nicht mehr als

0,04 mm breit war (Fig. 5). Außerdem wurde ein enger Spalt vor der Thermosäule gewählt, und die Geschwindigkeit des Mikrophotometers so klein genommen, daß die Trägheit des Apparates sicher ohne irgend einen Einfluß war.

Die Spektrallinien dürfen nicht zu schmal sein. Unter dem Mikroskop geschätzt, soll die Breite nicht weniger als 0,1 mm sein, sonst treten Verzeichnungen auf. Am deutlichsten macht sich dieser Effekt bemerkbar, wenn man dieselbe zu schmale Spektrallinie verschiedene Male mit verschiedenen Abschwächern vor dem Spalt photographiert. Reduziert man alle Kurven auf gleiche maximale Intensität, so sollte die Intensitätsverteilung für alle Linien dieselbe sein, man findet aber, daß die schwächste Linie immer die breiteste Intensitätskurve ergibt. Diese Verzeichnung kann entweder durch photographische Effekte entstehen oder durch das Photometrieren. Vielleicht wäre es möglich, die schon so wunderbaren Leistungen des Mollschen Mikrophotometers noch durch weitere Verfeinerung des beleuchteten Teiles der Platte zu erhöhen: die dafür notwendige, größere Empfindlichkeit ließe sich mit einem Thermorelais nach Moll und Burger erhalten. Vorläufig haben wir uns auf solche Linien beschränkt, welche nicht allzu fein sind; in einigen Fällen haben wir selbst die Breite der Linien absichtlich durch Gebrauch eines etwas weiten Spaltes und Abschirmen eines Teiles des Gitters vergrößert.

Anwendungen.

Es hat uns sehr überrascht, daß es möglich ist, unter den angegebenen Umständen die Intensitätsverteilung in Aufnahmen von Spektrallinien genügend genau zu messen. Verschiedene nützliche Anwendungen der Methode ergeben sich nun leicht, deren wichtigste wir zusammenstellen wollen. Es sei aber noch ausdrücklich betont, daß gute Resultate nur zu erwarten sind, wenn die auf S. 409 angegebenen Bedingungen erfüllt werden.

1. Für einen bestimmten Spektrographen läßt sich beurteilen, ob das Instrument die theoretische Leistung erreicht. Für jede Wellenlänge kann man eine „Normalkurve“ bestimmen, welche angibt, wie eine ideal schmale Spektrallinie durch das Instrument abgebildet wird; jede Unvollkommenheit des optischen Systems dokumentiert sich durch eine Verzeichnung der theoretischen Beugungskurve. Beispielsweise ist hier die Kurve abgebildet für einen Prismenspektrographen großer Öffnung, dessen Prismen leichte Schlieren aufweisen, und der falsches Licht gibt. (Fig. 6.)

2. Die Fokussierung läßt sich aus den Intensitätskurven sehr scharf beurteilen. Da es sich hier nur um relative Messungen handelt, können selbst sehr schmale Spektrallinien benutzt werden und man braucht die Kurve des Mikrophotometers nicht erst auf Intensitäten zu reduzieren, vorausgesetzt, daß die Lichtquelle (Quecksilberlampe) konstant gebrannt

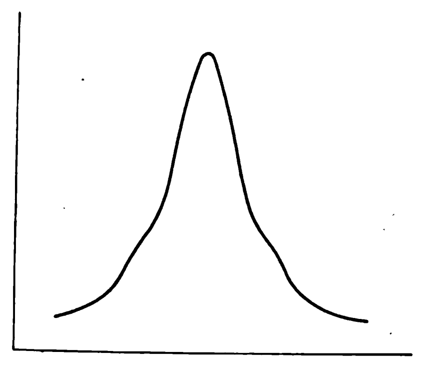


Fig. 6.
Normalkurve für einen Prismenphotographen, dessen sehr große Prismen Schlieren aufwiesen.

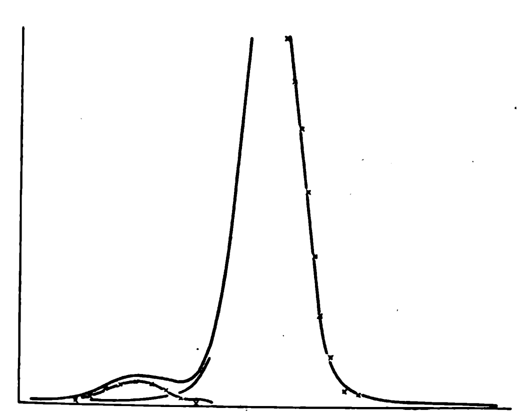


Fig. 7. Analyse eines Dubletts aus dem Eisenspektrum.
××× Theoretische Intensitäten. ——— Gemessene und aus der Messung analysierte Intensitätsverteilung.

hat. Bei einer Öffnung von $^1/_{60}$ ergab eine Einstellungsdifferenz von 1 mm noch einen sehr deutlichen Einfluß auf die Schärfe.

3. Wenn an alleinstehenden Linien festgestellt ist, daß das Instrument das theoretische Auflösungsvermögen erreicht, oder wenn die „Normalkurve“ einmal bestimmt ist, können enge Multipletts, Zeemanaufspaltungen usw. in ihre Komponenten aufgelöst und die relative Inten-

sität dieser Komponenten bestimmt werden. Man hat nur die gemessene Intensitätskurve mit den Kurven zu vergleichen, welche man durch Summation zweier Normalkurven bekannter Intensität bekommt. Beispielsweise wird hier die Auflösung eines Dubletts aus dem Eisenspektrum dargestellt (Fig. 7); obwohl die verfügbare Schwärzungsskale nicht bis zum Maximum der Linie reichte, war der Intensitätsverlauf an den beiden Seiten der Linie doch völlig genügend, um das Verhältnis der zwei Intensitäten zu bestimmen. Die Methode ist im hiesigen Institut auf Dubletts aus dem Bariumspektrum angewendet und hat befriedigende Resultate ergeben, welche demnächst publiziert werden sollen.

4. Durch dieselbe Methode läßt sich entscheiden, ob die Schwärzung zwischen benachbarten Linien dem kontinuierlichen Hintergrund oder der wechselseitigen Bedeckung der unteren Teile der Linien zugeschrieben werden muß (vgl. S. 404).

5. Die Mikrophotometerkurve der Spektrallinien liefert zusammen mit der theoretischen Beugungskurve eine brauchbare Intensitätsskale für alle Wellenlängengebiete, auch für das Ultraviolett, wo es sonst sehr schwierig ist, gute Intensitätsnormale zu bekommen. Wenn man also über eine Platte verfügt, worauf keine Intensitätsmarken aufgenommen sind, sondern wofür die Konstanten des Apparates gegeben sind, so ist es möglich, die Intensitätsverhältnisse zu bestimmen. Vorausgesetzt ist, daß der Spektrograph die theoretisch mögliche Leistung erreicht, was im visuellen Gebiete leicht kontrolliert werden kann.

6. Bei Linien, deren Eigenbreite von derselben Ordnung ist wie die der Normalkurve, läßt sich die wirkliche Intensitätsverteilung innerhalb der Spektrallinie aus der gemessenen ableiten, wenn man den Einfluß des Spektrographen durch Rechnung eliminiert. Es sei $i = S(x)$ die Normalkurve des Spektrographen, $i = L(x)$ die unbekannte Intensitätsverteilung innerhalb der Spektrallinie. Dann wird die gemessene Intensitätskurve

$$J(x) = \int_{-\infty}^{+\infty} L(\xi) \, . \, S(x - \xi) \, d\xi .$$

Diese Integralgleichung für $L(x)$ läßt sich am einfachsten lösen, wenn man L, S und J nach Hermiteschen Funktionen entwickelt, welche in diesem Falle sehr schnell konvergieren, und wenn man aus der Integralgleichung die unbekannten Koeffizienten der L-Entwicklung bestimmt.

Bemerkung zur Zerstreuung der α-Teilchen.

Von **J. R. Oppenheimer** in Göttingen.

Mit 1 Abbildung. (Eingegangen am 30. April 1927.)

Die Rutherfordsche Formel wird direkt abgeleitet, und ihre Gültigkeit untersucht.

Die Rutherfordsche Formel für die Ablenkung von α-Teilchen durch Atomkerne ist von Wentzel[1]) aus der Quantenmechanik abgeleitet worden. Wentzel setzte allerdings nicht das übliche Coulombsche Potential an, sondern ein abgeschirmtes, $U = -E_1/r\, e^{-rR}$. Born hat gezeigt[2]), daß R von der Größenordnung des Atomradius ist, und daß die Streuungsformel für schnelle Teilchen tatsächlich in die Rutherfordsche übergeht. Man kann aber diese Formel ohne Berücksichtigung der Elektronenstruktur des Atoms aus dem einfachen Coulombschen Gesetz ableiten.

Die gestreute Welle ist in erster Näherung asymptotisch[3])

$$\psi^{(1)}(r, \mathfrak{s}^1) = -\frac{2\pi M}{h^2}\frac{e^{-ikr}}{r}\int d\tau\, U e^{ik(\mathfrak{s}_1 - \mathfrak{s}_0, \mathfrak{R})},$$

wo $\mathfrak{s}_0$ und $\mathfrak{s}_1$ Einheitsvektoren parallel zu der Richtung des ankommenden bzw. abgelenkten Teilchens sind, und wo $k = \frac{2\pi M v}{h}$, M die Masse, v die Geschwindigkeit des Elektrons, und U die potentielle Energie $\left(U = \frac{E_1 E_2}{R}\right)$ ist. Führt man den Winkel δ zwischen $\mathfrak{s}_0$ und $\mathfrak{s}_1$ und die Zylinderkoordinaten des Teilchens (z, ϱ, φ) mit z parallel zu $\mathfrak{s}_0$ ein, so wird

$$\psi^{(1)}(r, \delta)$$
$$= -\frac{2\pi M E_1 E_2 e^{-ikr}}{h^2 r}\int\limits_0^\infty \varrho\, d\varrho \int\limits_{-\infty}^{\infty} dz \int\limits_0^{2\pi} d\varphi\, (z^2 + \varrho^2)^{-1/2} e^{-ik\{z(1-\cos\delta) - \varrho\cos\varphi\sin\delta\}}.$$

Nun ist

$$\int\limits_0^{2\pi} d\varphi\, e^{ik\varrho\sin\delta\cos\varphi} = 2\pi J_0(k\varrho\sin\delta).$$

[1]) G. Wentzel, ZS. f. Phys. **40**, 590, 1926.
[2]) M. Born, Gött. Nach. **146**, 1926/27.
[3]) Derselbe, l. c., Gl. (23).

Ferner wird, mit $z = \varrho \sin k\vartheta$,

$$F(\varrho) = \int_{-\infty}^{\infty} dz\,(z^2 + \varrho^2)^{-1/2}\, e^{-ik(1-\cos\delta)z} = 2\int_0^{\infty} d\vartheta \cos\{k\varrho(1-\cos\delta)\sin k\vartheta\}.$$

Andererseits wird (nach Fig. 1)

$$\begin{aligned} F(\varrho) &= \int_{\Gamma} dz\,(z^2 + \varrho^2)^{-1/2}\, e^{-ik(1-\cos\delta)z}, \\ &= -\int_{\Gamma 1} dz\,(z^2 + \varrho^2)^{-1/2}\, e^{-ik(1-\cos\delta)z}, \\ &= 2\int_0^{\pi/2} d\vartheta\, e^{-k\varrho(1-\cos\delta)\cos\vartheta}. \end{aligned}$$

Also ist[1])

$$F(\varrho) = \pi i H_0^{(1)}\{ik\varrho(1-\cos\delta)\}.$$

Da $H_0^{(1)}$ steiler als $e^{-k(1-\cos\delta)\varrho}$ abfällt, konvergiert das Integral nach ϱ. Mit der Hilfsformel

$$\left.\begin{aligned} &(\alpha^2 - \beta^2)\int_a^b J_0(\alpha\varrho) H_0^{(1)}(\beta\varrho)\,\varrho\, d\varrho \\ &\quad = \left| \beta\varrho J_0(\alpha\varrho) H_1^{(1)}(\beta\varrho) - \alpha\varrho J_1(\alpha\varrho) H_0^{(1)}(\beta\varrho)\right|_a^b \end{aligned}\right\} \qquad (1)$$

wird

$$\psi^{(1)}(r, \delta) = -\frac{E_1 E_2\, e^{-ikr}}{2Mv^2 r \sin^2 \delta/2}.$$

Daraus folgt die Rutherfordsche Formel.

Nun kann man die Streuung auch in dem Falle berechnen, wo $U = 0$ für $\varrho < \varrho_0$, $U = \frac{E_1 E_2}{(\varrho^2 + z^2)^{1/2}}$ für $\varrho \geqq \varrho_0$ ist. Klassisch entspricht diese Streuung der von Teilchen, die in einem „Abstande" $p \geqq \varrho_0$ an dem Kern vorbeifliegen. Man könnte also meinen[2]), daß wenn nur $k\varrho_0 \gg 1$, die quantenmechanische Lösung auch hier mit der klassischen übereinstimmen müßte. Daß das nicht der Fall ist, erkennt man leicht, wenn man $a = \varrho_0$ in (1) setzt: $\psi^{(1)}$ hängt wesentlich von h ab; und diese Abhängigkeit fällt nur für $\varrho_0 = 0$ fort. Man sieht zwar, daß je größer $k\varrho_0$, desto größer der Winkelbereich, wo $\psi^{(1)} \to 0$, und die quantenmechanische Lösung mit der klassischen übereinstimmt. Das folgt auch daraus, daß die azimutale Quantenzahl mit $k\varrho_0$ anwächst; der Unterschied der klassischen und quantentheoretischen Ablenkungswinkel

---

[1]) Jahnke-Emde, S. 171, mit
$iH_0^{(1)}(ix) = iJ_0(ix) - N_0(ix) = -iJ_0(ix) - N_0(-ix)$.

[2]) Die Überlegung dieser Frage verdanke ich Herrn Prof. J. H. von Vleck.

muß also abnehmen. Aber der Winkelbereich der klassischen Streuung nimmt auch ab; und in diesem Bereiche stimmen die Lösungen nur für $\varrho_0 = 0$. Man kann also im allgemeinen nicht ohne weiteres schließen, daß große Geschwindigkeiten dem klassischen Grenzfall entsprechen.

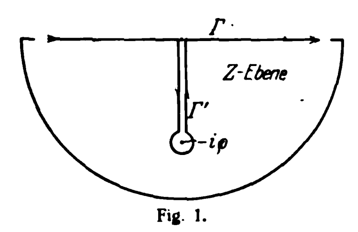


Fig. 1.

Dagegen strebt $\psi^{(1)}$ mit wachsender Geschwindigkeit der wahren quantenmechanischen Streuung $\sum_{n=1}^{\infty} \psi^{(n)}$ mit wachsender Annäherung zu. Es scheint deshalb ausgeschlossen, die Abweichungen vom Rutherfordschen Gesetz, die ja gerade für sehr schnelle Teilchen auftreten, ohne weitere Hypothesen über die Struktur der Teilchen zu deuten.

Göttingen, Institut für Theoretische Physik.

Zur Berechnung der Mittelwerte in der Lorentzschen Elektronentheorie.

Von **V. Burslan** in Leningrad.

Mit 1 Abbildung. (Eingegangen am 7. April 1927.)

Es wird eine auf der Anwendung der Lagrangeschen Reihenentwicklung beruhende Ableitung der Strom- und Ladungsmittelwerte der Elektronentheorie gegeben, welche im einzelnen von dem von Minkowski-Born und Fokker angewandten Variationsverfahren abweicht, aber, wie es scheint, auf einem etwas einfacheren Wege zu denselben Resultaten führt. Die betrachteten Mittelwerte lassen sich bekanntlich durch Größen wie Polarisation, Magnetisierung usw. ausdrücken, welche im allgemeinen nicht eindeutig definierbar sind. Im Anschluß an die exakte Berechnung der Mittelwerte wird die Frage betrachtet, unter welchen Bedingungen trotzdem die Eindeutigkeit der Mittelwerte behauptet werden kann.

§ 1. In der gewöhnlichen Darstellung der Elektronentheorie pflegt man bei der Bildung der makroskopischen Mittelwerte Teilchen verschiedener Beschaffenheit gesondert einzuführen und ihren Beitrag zum Gesamtmittelwerte der Ladungs- und der Stromdichte einzeln zu berechnen. Nehmen wir an, daß in den als gleichbeschaffen angenommenen Teilchen mehrere Ladungen $e_{(\sigma)}$ enthalten sind, und bilden die Größen:

$$\sum_\sigma e_{(\sigma)} = e; \quad \sum_\sigma e_{(\sigma)} a^i_{(\sigma)} = p^i; \quad \sum_\sigma e_{(\sigma)} a^i_{(\sigma)} a^\varkappa_{(\sigma)} = q^{i\varkappa} \text{ usw.,} \tag{1}$$

ferner:

$$\sum_\sigma \frac{e_{(\sigma)}}{2c} \left(a^2_{(\sigma)} \dot{a}^3_{(\sigma)} - a^3_{(\sigma)} \dot{a}^2_{\sigma}\right) = m^1 \text{ usw.,} \tag{2}$$

wo $a^i_{(\sigma)}$ die Koordinaten der Ladung $e_{(\sigma)}$ in bezug auf ein im Teilchen irgendwie gewähltes Zentrum O bedeuten ($i = 1, 2, 3$)[1].

Dann haben die Größen (1), welche man elektrische Momente nullter, erster usw. Ordnung nennen kann, folgende bekannte Eigenschaft: ein Moment n-ter Ordnung bleibt bei einer Verschiebung des Koordinatenanfangspunktes O im Molekül nur dann invariant, wenn alle Momente niedrigerer Ordnung den Wert Null haben. Für das in (2) definierte magnetische Moment gilt die Invarianz, wenn sowohl e als auch p^i (letztere wenigstens im Zeitmittel über physikalisch unendlich kleine Zeiten) verschwinden. Da nun die mit der Zahl der Teilchen pro Volumeneinheit multiplizierten Größen e, p^i, m^i als Ladungsdichte und Komponenten des elektrischen bzw. magnetischen Momentes der Volumeneinheit in die gemittelten Feldgleichungen eingehen, die Wahl eines bestimmten Koordinaten-

[1]) Die Koordinatenindizes schreiben wir stets oben, ausgenommen im Anhang I und III.

anfangspunktes im Teilchen dagegen als rechnerisches Hilfsmittel auf die makroskopisch zu beschreibenden Erscheinungen natürlich keinen Einfluß haben kann, so scheint es unumgänglich für jede dieser makroskopisch beobachtbaren Feldgrößen besondere Teilchensorten einzuführen, für welche die Eindeutigkeit der ersteren gewährleistet ist. Im allgemeinen kommt man in den physikalischen Anwendungen mit diesen Begriffsbildungen aus; in der Theorie der optischen Aktivität z. B. begegnet man aber in dieser Beziehung einer prinzipiellen Schwierigkeit. Man hat dort nämlich neben der durch das Feld der Lichtwelle erregten periodischen Polarisation ein mit derselben Periode schwingendes magnetisches Moment zu berücksichtigen[1]). Bei einer vollständig ungeordneten Richtungsverteilung der Moleküle wird das mittlere magnetische Moment der Volumeneinheit zwar wieder im obigen Sinne invariant, doch glaube ich, daß die Untersuchung der hier aufgeworfenen Frage sowohl an sich, als auch für die Weiterführung der Rechnungen von Born[2]) für anisotrope Flüssigkeiten von einigem Interesse ist.

§ 2. Offenbar muß man für die Untersuchung dieser Frage die Mittelwertsbildung möglichst exakt ausführen, und zwar so, daß man die fraglichen Momente nicht von vornherein einführt, sondern direkt über die wirklichen Lagen und Bewegungen der Elektronen mittelt, wobei die Momente erst in den Endformeln als Abkürzungen für gewisse Größenkomplexe auftreten. Ein solches Verfahren ist bekanntlich nach den Ideen von Minkowski, von Born[3]) und später ausführlicher von Fokker[4]) für die strenge Berechnung der Mittelwerte benutzt worden; es besteht darin, daß man die Strömung der Elektronen als eine Variation der Strömung der Teilchenzentren betrachtet. Dabei wird die Variation als eine Potenzentwicklung nach einem kleinen Parameter angesetzt und daraus die Reihenentwicklung für die Mittelwerte erhalten. Wünscht man die in § 1 erwähnte Invarianz zu beweisen, so stößt man auf die Schwierigkeit, daß bei diesem Verfahren die höheren Ordnungen sich schwer übersehen lassen und eine sehr „feine" Behandlung erfordern[5]). Ich möchte daher auf ein etwas abweichendes Verfahren hinweisen, bei welchem die Hauptschwierigkeit auf ein mathematisches Theorem abgewälzt wird,

---

[1]) R. Gans, Anhang zum Artikel von E. Loebel-Palumbo, Ann. d. Phys. **79**, 533, 1926; V. Bursian und Frau A. Timorew, ZS. f. Phys. **38**, 475, 1926. In dem letztgenannten Artikel ist auf diese Schwierigkeit hingewiesen worden.

[2]) M. Born, Berl. Ber. 1926, S. 614; Ann. d. Phys. **55**, 177, 1918.

[3]) H. Minkowski und M. Born, Math. Ann. **68**, 526, 1910.

[4]) A. D. Fokker, Phil. Mag. **39**, 404, 1920.

[5]) Vgl. z. B. die Bemerkung bei Fokker, l. c. S. 409.

welches alle Glieder der gesuchten Entwicklung liefert, und nur einige rein rechnerische Umformungen übrigläßt.

Wir betrachten zunächst Teilchen mit einer Ladung und gehen von den üblichen Voraussetzungen aus, daß uns gegeben sind: 1. die Dichte und die Strömung der Teilchenzentren (O-Punkte) als makroskopische Funktionen der Koordinaten und der Zeit, und 2. die zum Raumzeitpunkte O gehörenden Komponenten der Verschiebung oder der Variation des Elektrons, bezogen auf O, nämlich μa^i, als gleichfalls makroskopisch glatte Funktionen der Raumzeitkoordinaten von O. Der Unterschied von der Variationsmethode von Minkowski besteht darin, daß μa^i den exakten Wert der Variation bedeutet, wobei a^i von der Größenordnung Eins und μ ein konstanter kleiner Parameter sein sollen. Der Gang der Rechnung läßt sich am besten übersehen, wenn wir zunächst dreidimensional rechnen und uns auf die Bestimmung des Mittelwertes der Ladungsdichte beschränken. Die Koordinaten des Elektrons E (x^i) hängen mit den Koordinaten des Punktes O (ξ^i) durch die Beziehungen

$$x^i = \xi^i + \mu a^i(\xi^s); \quad \xi^i = x^i - \mu a^i(\xi^s) \tag{3}$$

zusammen; da zu jedem O-Punkt ein E-Punkt gehört und umgekehrt, so erfüllen zugehörige O- und E-Punkte zwei Gebiete, deren Volumina im Verhältnis der Funktionaldeterminante von (3) stehen; wie leicht zu sehen, hängen die Punktdichten $\mathfrak{N}_0$ und $\mathfrak{N}_e$ durch folgende Beziehung zusammen:

$$\mathfrak{N}_e = \frac{\mathfrak{N}_0}{D\begin{pmatrix} x \\ \xi \end{pmatrix}} = \mathfrak{N}_0 D\begin{pmatrix} \xi \\ x \end{pmatrix}, \tag{4}$$

wo $D\begin{pmatrix} \xi \\ x \end{pmatrix} = \frac{D(\xi^1 \xi^2 \xi^3)}{D(x^1 x^2 x^3)}$ die Funktionaldeterminante von (3) bedeutet. Die rechte Seite von (4) ist als bekannte Funktion von ξ^s anzusehen, $\mathfrak{N}_e$ gilt aber dann für den Ort (x^i). Nun gilt es, die Größe $\mathfrak{N}_e$ durch bekannte Funktionen von x^i auszudrücken. Das wird aber durch die Lagrangesche Reihe[1]) geleistet, laut welcher die Entwicklung von (4) nach Potenzen von μ bei der Beziehung (3) zwischen ξ^s und x^i folgendermaßen aussieht:

$$\mathfrak{N}_e(x_i) = \left[\mathfrak{N}_0 D\left(\tfrac{\xi}{x}\right)\right]_{\xi^s} = \mathfrak{N}_0(x^i) - \mu \frac{\partial}{\partial x^\alpha} \mathfrak{N}_0 a^\alpha + \frac{\mu^2}{2} \frac{\partial^2 \mathfrak{N}_0 a^\alpha a^\beta}{\partial x^\alpha \partial x^\beta} - \cdots$$

$$+ (-1)^r \frac{\mu^r}{r!} \frac{\partial^r \mathfrak{N}_0 a^{\alpha_1} a^{\alpha_2} \ldots a^{\alpha_r}}{\partial x^{\alpha_1} \partial x^{\alpha_2} \ldots \partial x^{\alpha_r}} + \cdots, \tag{5}$$

wo über alle gleichen Indizes in demselben Gliede von 1 bis 3 summiert wird, und alle Größen rechts als Funktionen von x^i aufzufassen sind.

[1]) Vgl. Anhang I.

Sind im Teilchen mehrere Ladungen $e_{(\sigma)}$ vorhanden, so wollen wir die zugehörigen $a^i_{(\sigma)}$ durch eingeklammerte untere Indizes abzählen, und erhalten durch Multiplikation von (5) mit $e_{(\sigma)}$ und Summation über alle σ, was wir durch Summenzeichen andeuten wollen:

$$\sum_\sigma \mathfrak{N}_{e_{(\sigma)}} e_{(\sigma)} = \mathfrak{N}_0 \sum_\sigma e_{(\sigma)} - \mu \frac{\partial}{\partial x^\alpha} \mathfrak{N}_0 \sum_\sigma e_{(\sigma)} a^\alpha_{(\sigma)} + \frac{\mu^2}{2} \frac{\partial^2}{\partial x^\alpha \partial x^\beta} \mathfrak{N}_0 \sum_\sigma e_\sigma a^\alpha_{(\sigma)} a^\beta_{(\sigma)} - \cdots$$

Setzen wir jetzt:

$$\sum_\sigma e_{(\sigma)} = e; \quad \mathfrak{N}_0 \sum_\sigma e_{(\sigma)} \mu a^\alpha_{(\sigma)} = P^\alpha; \quad \frac{\mathfrak{N}_0}{2} \sum_\sigma e_{(\sigma)} \mu a^\alpha_{(\sigma)} \mu a^\beta_{(\sigma)} = Q^{\alpha\beta}, \cdots \tag{6}$$

so erhalten wir für den Mittelwert der Ladungsdichte:

$$\varrho = \mathfrak{N}_0 e - \frac{\partial}{\partial x^\alpha} P^\alpha + \frac{\partial^2}{\partial x^\alpha \partial x^\beta} Q^{\alpha\beta} - \cdots \tag{7}$$

§ 3. Anstatt nun in dreidimensionaler Rechnungsweise die Komponenten des gemittelten Konvektionsstromes zu berechnen, wollen wir zeigen, wie man nach dieser Methode die Mittelwerte der Komponenten des Viererstroms der (speziellen) Relativitätstheorie erhalten kann. Es sei $\mathfrak{N}_0^*$ die von dem mit dem Strome der O-Punkte mitbewegten Beobachter gemessene Raumdichte der O-Punkte, $\mathfrak{N}_e^*$ die vom E-Strome aus beurteilte Raumdichte der E-Punkte. Durch $w^\varkappa(\xi^s)$ soll das Feld der Vierergeschwindigkeit der O-Punkte gegeben sein, $v^\varkappa(x^i)$ soll das Feld der Vierergeschwindigkeit der E-Punkte angeben. Jeder O-Weltlinie entspricht eine variierte E-Weltlinie; wir denken uns die vierdimensionale Verschiebung, welche den Punkten der O-Linie die Punkte der E-Linie zuordnet, durch einen Vierervektor $\mu a^\varkappa$ gegeben, dessen Komponenten bekannte Funktionen der Koordinaten von O sind, also $\mu a^\varkappa(\xi^s)$.

Es gilt nun für den Viererstrom der E-Punkte:

$$\mathfrak{N}_e^* v^\varkappa = \frac{\Delta N_e}{\sigma_e^*} \frac{d x^\varkappa}{d \tau_e},$$

wenn σ_e^* einen physikalisch unendlich kleinen Ruhquerschnitt durch eine Weltröhre, und ΔN_e die Zahl der in dieser Weltröhre enthaltenen E-Linien bedeutet. τ_e ist die Eigenzeit auf der Achse dieser Weltröhre. Analog ist

$$\mathfrak{N}_0^* w^\varkappa = \frac{\Delta N_0}{\sigma_0^*} \frac{d \xi^\varkappa}{d \tau_0} = \frac{\Delta N_0}{\sigma_0^* d \tau_0} w^\varkappa d \tau_0,$$

wobei τ_0 die Eigenzeit auf der Achse der O-Weltröhre bedeutet. Wenn diese beiden Weltröhren einander zugehörige O- und E-Weltlinien enthalten, so ist $\Delta N_e = \Delta N_0$, und wir erhalten:

$$\mathfrak{N}_e^* v^\varkappa = \mathfrak{N}_0^* \frac{\sigma_0^* d \tau_0}{\sigma_e^* d \tau_e} \frac{d x^\varkappa}{d \tau_0}, \tag{8}$$

wofür wir auch schreiben können:

$$\mathfrak{N}_e^* v^\varkappa = \mathfrak{N}_0^* D\binom{\xi}{x}\frac{d x^\varkappa}{d\tau_0}, \tag{9}$$

wo $D\binom{\xi}{x}$ als Funktionaldeterminante der Beziehung

$$\xi^\varkappa = x^\varkappa - \mu\, a^\varkappa(\xi^s) \tag{10}$$

für das Verhältnis zweier zusammengehörenden physikalisch unendlich kleinen Raumzeitgebiete $\sigma_0^* d\tau_0$ und $\sigma_e^* d\tau_e$ steht. Nun bestimmt sich aus (10):

$$\frac{d x^\varkappa}{d\tau_0} = \frac{d\xi^\varkappa}{d\tau_0} + \mu\frac{d a^\varkappa}{d\tau_0} = w^\varkappa + \mu\frac{\partial a^\varkappa}{\partial \xi^\gamma} w^\gamma. \tag{11}$$

Beim Einsetzen von (11) in (9) beachten wir, daß infolge der Kontinuitätsgleichung für die Strömung der O-Punkte:

$$\frac{\partial}{\partial \xi^\gamma}\mathfrak{N}_0^* w^\gamma = 0 \tag{12}$$

gesetzt werden kann:

$$\mathfrak{N}_0^* w^\gamma \frac{\partial a^\varkappa}{\partial \xi^\gamma} = \frac{\partial}{\partial \xi^\gamma}\mathfrak{N}_0^* w^\gamma a^\varkappa. \tag{13}$$

Somit wird

$$\mathfrak{N}_e^* v^\varkappa = D\binom{\xi}{x}\mathfrak{N}_0^* w^\varkappa + \mu D\binom{\xi}{x}\frac{\partial}{\partial\xi^\gamma}\mathfrak{N}_0^* w^\gamma a^\varkappa. \tag{14}$$

Hier gelten wiederum alle Größen rechts für den Punkt (ξ^s), während die linke Seite die gesuchte Vvierströmung der E-Punkte im Punkte (x^i) bedeutet. Das Problem ist also in Verbindung mit (10) für die Anwendung der Lagrangeschen Reihenentwicklung geeignet dargestellt, und die Anwendung derselben liefert:

$$\mathfrak{N}_e^* v^\varkappa = \mathfrak{N}_0^* w^\varkappa - \mu\frac{\partial}{\partial x^\gamma}\mathfrak{N}_0^* w^\varkappa a^\gamma + \frac{\mu^2}{2}\frac{\partial^2}{\partial x^\alpha \partial x^\gamma}\mathfrak{N}_0^* w^\varkappa a^\alpha a^\gamma - \cdots$$
$$+ \mu\frac{\partial}{\partial x^\gamma}\mathfrak{N}_0^* w^\gamma a^\varkappa - \mu^2\frac{\partial}{\partial x^\alpha}a^\alpha\frac{\partial}{\partial x^\gamma}\mathfrak{N}_0^* a^\varkappa w^\gamma + \cdots \tag{15}$$

Durch eine einfache Umformung des letzten Gliedes, bezüglich welcher wir auf den Anhang II verweisen, läßt sich der Gleichung (15) die symmetrische Gestalt geben:

$$\mathfrak{N}_e^* v^\varkappa = \mathfrak{N}_0^* w^\varkappa - \mu\frac{\partial}{\partial x^\gamma}\mathfrak{N}_0^*(w^\varkappa a^\gamma - w^\gamma a^\varkappa) + \frac{\mu^2}{2}\frac{\partial^2}{\partial x^\alpha\partial x^\gamma}\mathfrak{N}_0^* a^\alpha(w^\varkappa a^\gamma - w^\gamma a^\varkappa)$$
$$+ \frac{\mu^2}{2}\frac{\partial}{\partial x^\alpha}\mathfrak{N}_0^*\left(a^\varkappa\frac{d a^\alpha}{d\tau_0} - a^\alpha\frac{d a^\varkappa}{d\tau_0}\right) + \cdots \tag{16}$$

Haben wir mehrere Ladungen im Teilchen, welche wieder durch $e_{(o)}$ und $\mu\, a^i_{(o)}$ gekennzeichnet werden sollen, so erhalten wir durch Multiplikation

mit $e_{(\sigma)}$ und Summation nach σ den gemittelten Viererstrom:

$$\bar{\mathfrak{s}}^{\varkappa} = \sum_{\sigma} \mathfrak{N}^*_{e(\sigma)} e_{(\sigma)} v^{\varkappa}_{(\sigma)} = \mathfrak{N}^*_0 w^{\varkappa} \sum_{\sigma} e_{(\sigma)} - \mu \frac{\partial}{\partial x^{\gamma}} \mathfrak{N}^*_0 \left(w^{\varkappa} \sum_{\sigma} e_{(\sigma)} a^{\gamma}_{(\sigma)} - w^{\gamma} \sum_{\sigma} e_{(\sigma)} a^{\varkappa}_{(\sigma)} \right)$$

$$+ \frac{\mu^2}{2} \frac{\partial^2}{\partial x^{\alpha} \partial x^{\gamma}} \mathfrak{N}^*_0 \left(w^{\varkappa} \sum_{\sigma} e_{(\sigma)} a^{\alpha}_{(\sigma)} a^{\gamma}_{(\sigma)} - w^{\gamma} \sum_{\sigma} e_{(\sigma)} a^{\alpha}_{(\sigma)} a^{\varkappa}_{(\sigma)} \right)$$

$$+ \frac{\mu^2}{2} \frac{\partial}{\partial x^{\alpha}} \mathfrak{N}^*_0 \sum_{\sigma} e_{(\sigma)} \left(a^{\varkappa}_{(\sigma)} \frac{d a^{\alpha}_{(\sigma)}}{d\tau_0} - a^{\alpha}_{(\sigma)} \frac{d a^{\varkappa}_{(\sigma)}}{d\tau_0} \right) + \cdots \tag{17}$$

Um unsere Resultate mit denen von Fokker zu vergleichen, muß man in (16) die Raumkomponenten des Vierervektors $\mathfrak{N}^*_0 w^{\varkappa}$ durch die Komponenten des dreidimensionalen Vektors

$$\mathfrak{N}^*_0 \frac{\mathfrak{w}}{c\varkappa} = \frac{1}{c} \mathfrak{N}_0 \mathfrak{w}, \tag{18}$$

und die Zeitkomponente durch den entsprechenden Skalar

$$\mathfrak{N}^*_0 w^4 = \mathfrak{N}^*_0 \frac{1}{\varkappa} = \mathfrak{N}_0 \tag{19}$$

ersetzen, wo $\mathfrak{w}$ die dreidimensionale Geschwindigkeit, $\varkappa = \sqrt{1 - \frac{\mathfrak{w}^2}{c^2}}$ und $\mathfrak{N}_0$ die vom ruhenden[1] Beobachter gemessene Dichte der O-Punkte ist. Ferner ist

$$\mathfrak{N}^*_0 \frac{d}{d\tau_0} \cdot = \frac{\mathfrak{N}^*_0}{c\varkappa} \frac{d}{dt} \cdot = \frac{\mathfrak{N}_0}{c} \frac{d}{dt} \cdot \tag{20}$$

Wenn wir ferner annehmen, daß uns die dem ruhenden Beobachter gleichzeitig erscheinenden Verrückungen der Elektronen gegeben sind, so ist μa^4 gleich Null zu setzen. Führt man diese Beziehungen in (16) ein, so erhält man in den ausgeschriebenen Gliedern Übereinstimmung mit den Resultaten von Fokker[1]), deren Diskussion, da sie nichts Neues bringt, hier unterbleiben mag. Wir wollen nur noch die Komponenten des gemittelten dreidimensionalen Stromvektors für ruhende Teilchen angeben. In diesem Falle verschwindet $\mathfrak{w}$, und unter Berücksichtigung von (19) und (20) und mit $\mu a^4 = 0$ erhalten wir für

$$\overline{\varrho \mathfrak{v}^{\varkappa}} = c\, \bar{\mathfrak{s}}^{\varkappa} \quad (\varkappa = 1, 2, 3)$$

---

[1]) Man beachte, daß bei Fokker die ϱ^a nur in der ersten Näherung mit unseren exakten gleichzeitigen Variationen übereinstimmen. Daher ist die Zusammenfassung in Glieder verschiedener Ordnung bezüglich des Variationsparameters bei uns etwas verschieden. Soweit ich den Gang der weiteren Rechnung nach Fokker überblicken kann, hat das aber nur zur Folge, daß wenn sowohl seine als auch die hier angegebene Entwicklung bis auf die Glieder einer bestimmten Ordnung ausgeschrieben werden, ein Unterschied jeweils nur um Größen höherer Ordnung statthat.

den Ausdruck:

$$\overline{\varrho \mathfrak{v}^{\varkappa}} = \frac{\partial}{\partial t}\left(P^{\varkappa} - \frac{\partial}{\partial x^{\alpha}} Q^{\varkappa\alpha}\right) + c\frac{\partial}{\partial x^{\alpha}} M^{\varkappa\alpha} + \cdots, \tag{21}$$

wo wir die in (6) eingeführten Größen wegen der Festsetzung $\mu a^4 = 0$ wieder benutzen können, und, ebenso wie in (5), (6), (7), nach gleichen Indizes von 1 bis 3 summieren; x^4 ist durch ct ersetzt. $M^{\varkappa\alpha}$ steht für

$$\frac{\mathfrak{N}_0}{2c}\sum_{\sigma} e_{(\sigma)}\left(\mu a^{\varkappa}_{(\sigma)}\frac{d\mu a^{\alpha}_{(\sigma)}}{dt} - \mu a^{\alpha}_{(\sigma)}\frac{d\mu a^{\varkappa}_{(\sigma)}}{dt}\right). \tag{22}$$

Mit der Festsetzung $M^{12} = \mathfrak{M}^3$ usw. können wir nun schreiben:

$$\left.\begin{aligned} \overline{\varrho \mathfrak{v}^{\varkappa}} &= \frac{\partial}{\partial t}\left(P^{\varkappa} - \frac{\partial Q^{\varkappa\alpha}}{\partial x^{\alpha}}\right) + c \operatorname{rot}^{\varkappa}\mathfrak{M}, \\ \bar{\varrho} &= \mathfrak{N}_0 e - \frac{\partial}{\partial x^{\alpha}}\left(P^{\alpha} - \frac{\partial Q^{\alpha\beta}}{\partial x^{\beta}}\right), \end{aligned}\right\} \tag{23}$$

wo P^{α} und $\mathfrak{M}^{\alpha}$ die (im Sinne von § 1 nicht invarianten) Komponenten der elektrischen und magnetischen Momente der Volumeneinheit sind, während die in der Korrektion zweiter Ordnung auftretende Größe $Q^{\alpha\beta}$ der symmetrische Tensor des Quadrupolmomentes der Volumeneinheit ist. Die Glieder, in welchen $Q^{\alpha\beta}$ auftritt, sind von derselben Größenordnung, in bezug auf den Variationsparameter, wie das magnetische Moment.

§ 4. Wir gehen jetzt zur Untersuchung der eingangs gestellten Invarianzfrage über, wobei wir der Einfachheit wegen die im § 2 erhaltene Formel (5) für die mittlere Ladungsdichte betrachten. Es sei jetzt in jedem Teilchen anstatt O ein anderes Zentrum O' zur Beschreibung derselben Konfiguration der Elektronen gewählt (Fig. 1). Den Vektor $O'E$ wollen wir durch die Komponenten μb_i charakterisieren, der Vektor OO' soll die Komponenten μc^i haben, welche uns als makroskopisch glatte Funktionen der Koordinaten von O gegeben sein sollen. Sind die μc^i Konstanten, so bedeutet das, daß die Verschiebung des Koordinatenanfangspunktes in allen Teilchen gleich und parallel gerichtet ist; wir wollen aber den allgemeinen Fall betrachten. Wenn uns die Größen $\mathfrak{N}_{0'}$ und μb^i als Funktionen der Koordinaten bekannt sind, so ist nach (5)

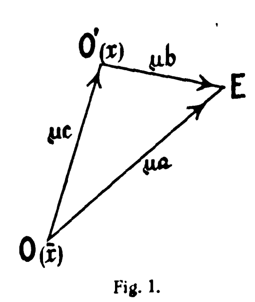


Fig. 1.

$$\mathfrak{N}_e = \sum_{p=0}^{\infty} (-1)^p \frac{\mu^p}{p!}\frac{\partial^p \mathfrak{N}_{0'} b^{\varkappa_1} b^{\varkappa_2}\ldots b^{\varkappa_p}}{\partial x^{\varkappa_1}\partial x^{\varkappa_2}\ldots\partial x^{\varkappa_p}}. \tag{24}$$

Die rechts auftretenden Größen sind im Punkte (x^i) zu nehmen. Zwischen ihnen und den Komponenten der auf den Punkt O bezogenen Multipolmomente besteht die Beziehung:

$$[\mathfrak{N}_{0'} b^{\varkappa_1} b^{\varkappa_2} \ldots b^{\varkappa_p}]_{(x^i)} = \left[D\binom{\bar{x}}{x} \mathfrak{N}_0 (a^{\varkappa_1} - c^{\varkappa_1}) \ldots (a^{\varkappa_p} - c^{\varkappa_p}) \right]_{(\bar{x}^i)}, \quad (25)$$

weil die Beziehung

$$\bar{x}^i = x^i - \mu c^i (\bar{x}^i) \quad (26)$$

das Auftreten der Funktionaldeterminante bedingt, und andererseits, wie aus Fig. 1 zu ersehen ist,

$$[b^i]_{(x^i)} = [a^i - c^i]_{(\bar{x}^i)}$$

ist, wobei durch $\bar{x}^i$ die Koordinaten des zum Punkte O' gehörenden Punktes O bezeichnet sind.

Durch Anwendung der Lagrangeschen Reihenentwicklung können wir nun die rechte Seite von (25) als Funktion der x^i darstellen:

$$\mathfrak{N}_{0'} b^{\varkappa_1} b^{\varkappa_2} \ldots b^{\varkappa_p} = \sum_{q=0}^{\infty} (-1)^q \frac{\mu^q}{q!} \frac{\partial^q \mathfrak{N}_0 (a^{\varkappa_1} - c^{\varkappa_1}) \ldots (a^{\varkappa_p} - c^{\varkappa_p}) c^{i_1} c^{i_2} \ldots c^{i_q}}{\partial x^{i_1} \partial x^{i_2} \ldots \partial x^{i_q}}. \quad (27)$$

Diese Reihe drückt die neuen Momente durch die alten und durch die Komponenten der Koordinatenverschiebung exakt aus; um also die fragliche Invarianz zu verifizieren, muß man zeigen, daß durch Einsetzen von (27) in (24) bei beliebigen c^α durch Umordnung die frühere Formel (5) folgt. Im Anhang III ist die Rechnung für den Fall von drei Koordinaten durchgeführt. Eigentlich ist ja ein Beweis der Invarianz prinzipiell nicht nötig, da unsere Ausgangsformeln (4) und (9) keinen Zweifel darüber lassen, daß wir in § 2 die wirkliche Elektronendichte bzw. in § 3 den wirklichen Viererstrom der Elektronen bestimmen. Da man aber in den Anwendungen natürlich immer mit einer beschränkten Anzahl von Gliedern der Reihenentwicklung rechnen wird, so ist es wichtig einzusehen, daß auch für eine abgebrochene Reihe die Invarianz (bis auf Glieder höherer Ordnung) gilt, falls alle Glieder bis zur höchsten betrachteten Ordnung berücksichtigt werden, was unmittelbar aus der Verwandlung der Doppelreihe [Anhang III, (θ)] in die einfache Reihe (ι) folgt. Ist diese Vorschrift erfüllt, so steht es vollkommen frei, den Koordinatenanfangspunkt im Teilchen so zu wählen, wie es für die Rechnung am bequemsten ist, beispielsweise ihn in den Schwerpunkt oder einen solchen Punkt zu verlegen, welcher bei der betrachteten Einwirkung des Feldes ruht oder eine besonders einfache Bewegung ausführt.

In bezug auf die Berücksichtigung des magnetischen Moments in der Theorie der natürlichen Aktivität ist zu bemerken, daß neben ihm

nach unseren Ergebnissen noch die Glieder mit $Q^{\alpha\beta}$ in den Gleichungen (23) zu berücksichtigen wären. Für eine vollständig isotrope Orientierung der Moleküle hat die Ausrechnung der gemittelten Größe $Q^{\alpha\beta}$ mit der in der Optik des allgemeinen Bornschen Molekülmodelles erforderlichen Genauigkeit das Resultat ergeben, daß die von ihren Ableitungen abhängenden Glieder in (23) verschwinden, so daß an den Resultaten der oben zitierten Arbeiten keine weiteren Änderungen anzubringen sind; im allgemeinen Falle verschwinden diese Größen nicht, sondern bleiben von derselben Größenordnung, wie die beibehaltenen Glieder.

Herrn Kollegen V. Fock möchte ich auch an dieser Stelle meinen Dank für seine bereitwillige Hilfe in mathematischen Fragen aussprechen.

Anhang.

I. Das Theorem ist in etwas abweichenden Bezeichnungen für den Fall zweier Variablen, aber mit verschiedenen Parametern μ_i anstatt unseres einzigen μ in (3) im Lehrbuch von Picard (Bd. II, S. 313ff., französische Ausgabe von 1926) bewiesen. Die Spezialisierung auf gleiche μ_i und Verallgemeinerung auf n Variable bietet keine prinzipielle Schwierigkeiten. Herrn V. Fock, welcher mich auf die Lagrangesche Reihe im Zusammenhang mit dem hier behandelten Problem aufmerksam gemacht hat, verdanke ich auch folgenden Hinweis auf einen Beweis der Formel (5) in der Gestalt, wie sie hier auftritt; der Beweis ist dem bei Picard ganz analog.

Man betrachte das mehrfache komplexe Integral

$$J = \frac{1}{(2\pi i)^n} \int \cdots \int \frac{F(\eta_1 \eta_2 \cdots \eta_n)\, d\eta_1\, d\eta_2 \ldots d\eta_n}{\prod_1^n [\eta_\varkappa - x_\varkappa + \mu a_\varkappa(\eta_1 \cdots \eta_n)]}. \tag{α}$$

Durch wiederholte Anwendung des Residuensatzes läßt es sich beweisen, daß

$$J = \frac{F(\xi_1 \cdots \xi_n)}{\left(\dfrac{D(x_1 \cdots x_n)}{D(\xi_1 \cdots \xi_n)}\right)} \tag{β}$$

ist, wo $\xi_\varkappa$ die Wurzeln der Gleichungen

$$\eta_\varkappa - x_\varkappa + \mu a_\varkappa(\eta_1 \cdots \eta_n) = 0 \tag{γ}$$

sind. Andererseits liefert die Entwicklung des Integranden von J nach Potenzen von μ und die gliedweise ausgeführte Integration die gesuchte Entwicklung. Für Glieder bis zur zweiten Ordnung kann man den Beweis elementar durch Entwicklung der Wurzeln von (γ) und des Ausdrucks (β) mit einem nicht übermäßigen Aufwand von Rechenarbeit noch bewältigen.

II. Die Hälfte des letzten Gliedes der zweiten Zeile von (15) schreiben wir folgendermaßen um:

$$-\frac{\mu^2}{2}\frac{\partial}{\partial x^\alpha} a^\alpha \frac{\partial}{\partial x^\gamma} \mathfrak{N}_0^* a^\varkappa w^\gamma = -\frac{\mu^2}{2}\frac{\partial^2}{\partial x^\alpha \partial x^\gamma} \mathfrak{N}_0^* w^\gamma a^\varkappa a^\alpha + \frac{\mu^2}{2}\frac{\partial}{\partial x^\alpha} \mathfrak{N}_0^* a^\varkappa w^\gamma \frac{\partial a^\alpha}{\partial x^\gamma}. \quad (\delta)$$

Die andere Hälfte wird auf Grund von (13) umgeformt:

$$-\frac{\mu^2}{2}\frac{\partial}{\partial x^\alpha} a^\alpha \frac{\partial}{\partial x^\gamma} \mathfrak{N}_0^* a^\varkappa w^\gamma = -\frac{\mu^2}{2}\frac{\partial}{\partial x^\alpha} \mathfrak{N}_0^* a^\alpha w^\gamma \frac{\partial a^\varkappa}{\partial x^\gamma}. \quad (\varepsilon)$$

Das erste Glied von (δ) gibt zusammen mit dem letzten Gliede der ersten Zeile von (15) das vorletzte Glied in (16); das zweite Glied von (δ) gibt mit (ε) das letzte Glied in (16), wenn man noch die Beziehung:

$$w^\gamma \frac{\partial a^\sigma}{\partial x^\gamma} = \frac{d a^\sigma}{d \tau_0}$$

benutzt.

III. Um die Schreibweise einfacher zu gestalten, wollen wir die Koordinaten x, y, z nennen, und den Koordinatenindex bei den Komponenten unten schreiben; oben geschriebene Zahlen sollen, wie gewöhnlich, Potenzen bedeuten. Die mehrfache Summation nach den Koordinatenindizes in (24) kann so ausgeführt werden, daß wir zunächst die identischen Glieder, in welchen die Faktoren b_x, b_y und b_z entsprechend α-, β- und γ-mal vorkommen, zu einem Gliede

$$\frac{p!}{\alpha!\,\beta!\,\gamma!}\frac{\partial^p \mathfrak{N}_{0'} b_x^\alpha b_y^\beta b_z^\gamma}{\partial x^\alpha \partial y^\beta \partial z^\gamma}, \quad \alpha+\beta+\gamma = p$$

vereinigen, und dann über alle verschiedenen Kombinationen der Zahlen α, β, γ, deren Summe gleich p ist, summieren.

Wir erhalten:

$$\mathfrak{N}_e = \sum_{p=0}^{\infty} (-1)^p \frac{\mu^p}{p!} \sum_{\alpha+\beta+\gamma=p} \frac{p!}{\alpha!\,\beta!\,\gamma!}\frac{\partial^p \mathfrak{N}_{0'} b_x^\alpha b_y^\beta b_z^\gamma}{\partial x^\alpha \partial y^\beta \partial z^\gamma}. \quad (\eta)$$

Die Formel (27) lautet in dieser Schreibweise:

$$\mathfrak{N}_{0'} b_x^\alpha b_y^\beta b_z^\gamma = \sum_{q=0}^{\infty} (-1)^q \frac{\mu^q}{q!} \sum_{\delta+\varepsilon+\eta=q} \frac{q!}{\delta!\,\varepsilon!\,\eta!} \frac{\partial^q \mathfrak{N}_0 (a_x - c_x)^\alpha (a_y - c_y)^\beta (a_z - c_z)^\gamma c_x^\delta c_y^\varepsilon c_z^\eta}{\partial x^\delta \partial y^\varepsilon \partial z^\eta}. \quad (\zeta)$$

Durch Einsetzen von (ζ) in (η) erhält man die Doppelreihe:

$$\mathfrak{N}_e = \sum_{p=0}^{\infty}\sum_{q=0}^{\infty} (-1)^{p+q} \frac{\mu^{p+q}}{(p+q)!} \sum_{\alpha+\beta+\gamma=p}\ \sum_{\delta+\varepsilon+\eta=q} \frac{(p+q)!}{\alpha!\beta!\gamma!\delta!\varepsilon!\eta!} \frac{\partial^{p+q} \mathfrak{N}_0 (a_x - c_x)^\alpha \ldots c_z^\eta}{\partial x^{\alpha+\delta} \partial y^{\beta+\varepsilon} \partial z^{\gamma+\eta}}. \quad (\Theta)$$

Ordnet man nach Potenzen von μ, indem man $p + q = s$ setzt, so erhält man die einfache Reihe:

$$\mathfrak{N}_e = \sum_{s=0}^{\infty} (-1)^s \frac{\mu^s}{s!} \sum_{p=0}^{s} \sum_{\alpha+\beta+\gamma=p} \sum_{\delta+\varepsilon+\eta=s-p} \frac{s!}{\alpha!\beta!\gamma!\delta!\varepsilon!\eta!} \frac{\partial^s \mathfrak{N}_0 (a_x - c_x)^\alpha \cdots c_z^\eta}{\partial x^{\alpha+\delta} \partial y^{\beta+\varepsilon} \partial z^{\gamma+\eta}}$$

Setzen wir hier $\alpha + \delta = l$, $\beta + \varepsilon = m$, $\gamma + \eta = n$ und denken uns diese Werte festgehalten, so können wir für die Summe solcher Glieder schreiben:

$$s! \frac{\partial^s \mathfrak{N}_0 \sum_{\alpha+\delta=l} \frac{1}{\alpha!\delta!} (a_x - c_x)^\alpha c_x^\delta \cdot \sum_{\beta+\varepsilon=m} \frac{1}{\beta!\varepsilon!} (a_y - c_y)^\beta c_y^\varepsilon \sum_{\gamma+\eta=n} \frac{1}{\gamma!\eta!} (a_z - c_z)^\gamma c_z^\eta}{\partial x^l \partial y^m \partial z^n}.$$

Wenn wir diesen Ausdruck durch das Produkt $l!\,m!\,n!$ dividieren und multiplizieren, so erhalten wir wegen der identischen Beziehungen

$$\sum_{\alpha+\delta=l} \frac{l!}{\alpha!\,\delta!} (a_x - c_x)^\alpha c_x^\delta = a_x^l \text{ usw.}$$

den Ausdruck

$$\frac{s!}{l!\,m!\,n!} \frac{\partial^s \mathfrak{N}_0 a_x^l a_y^m a_z^n}{\partial x^l \partial y^m \partial z^n},$$

welchen wir über alle Kombinationen, welche der Bedingung

$$l + m + n = s$$

genügen, zu summieren haben. Dadurch wird:

$$\mathfrak{N}_e = \sum_{s=0}^{\infty} (-1)^s \frac{\mu^s}{s!} \sum_{l+m+n=s} \frac{s!}{l!\,m!\,n!} \frac{\partial^s \mathfrak{N}_0 a_x^l a_y^m a_z^n}{\partial x^l \partial y^m \partial z^n}. \qquad (\iota)$$

Der Vergleich von (ι) und (η) beweist die Invarianz, und es ist leicht einzusehen, daß das s^{te} Glied von (ι) durch Addition von Beiträgen entsteht, welche von allen Gliedern mit $p \leqq s$ in (η) herstammen.

Leningrad, Physikalisch-Technisches Röntgeninstitut.

Über das Abklingen des Bandenspektrums des Quecksilberdampfes.

Von **Marie Asterblum** in Warschau.

Mit 2 Abbildungen. (Eingegangen am 6. April 1927.)

Mit Hilfe mikrophotometrischer Messungen der Spektrogramme der kontinuierlichen Banden des Nachleuchtens im Quecksilberdampf wurde das Abklingen der maximalen Intensitäten der Banden um $\lambda = 3300$ Å und $\lambda = 4850$ Å bestimmt. Das Abklingen für diese Wellenlängen verläuft exponentiell. Die Abklingungszeit für die maximalen Intensitäten der beiden Banden ist von gleicher Dauer.

In einer neuerdings erschienenen Arbeit untersucht F. G. Houtermans[1]) die Bandenfluoreszenz des Quecksilberdampfes. Der Verfasser beschäftigt sich mit den unauflösbaren Banden, die vielmehr als Maxima der Intensitäten des wirklich kontinuierlichen Spektrums des Quecksilberdampfes erscheinen.

Er benutzte ein gebogenes Quarzrohr, in welchem durch Erhitzen des in einem Schenkel befindlichen Quecksilbers und Kühlung des Dampfes in dem anderen ein kontinuierlicher Quecksilberdampfstrom erzeugt wurde. Dieser Dampfstrom wurde entweder mit dem Lichte einer gekühlten Quarzbogenlampe oder mit elektrodenloser Entladung zum Leuchten erregt.

Das Spektrum des leuchtenden Dampfstrahles wurde auf dem Niveau der Anregung und später einige Zentimeter oberhalb dieser Stelle photographiert.

Die Vergleichung der so erhaltenen Spektrogramme ergibt, daß die relative Abschwächung der maximalen Intensität bei $\lambda = 4850$ Å stärker ist als diejenige bei $\lambda = 3300$ Å. Der Verfasser bemerkt ähnliche Unterschiede auch für die Banden bei $\lambda = 2537$ Å und $\lambda = 2650$ Å. Daraus schließt er, daß die Abklingungsgeschwindigkeit dieser Banden verschieden ist, und ferner, daß das Maximum im Grünviolett bezüglich der Dauer des Nachleuchtens mit der Bande bei $\lambda = 2537$ Å und dasjenige bei etwa $\lambda = 3300$ Å mit der Bandeneinsatzstelle bei etwa $\lambda = 2650$ Å verknüpft ist.

Auf Grund dieses Zusammenhanges ordnet der Verfasser je zwei derart gekoppelte Emissionen einem gemeinsamen Träger, und zwar je einem Elektronenanregungszustand des Moleküls zu. Das Tatsachenmaterial, auf welchem sich obige Schlüsse gründen, kann jedoch einige Bedenken erwecken.

---

[1]) F. G. Houtermans, ZS. f. Phys. **41**, 140, 1927.



Die Anwendung der Außenelektroden mit Wechselstromanregung kompliziert die beobachtete Erscheinung: die Bestimmung der Anregungsgrenzen ist in diesem Falle nicht streng möglich und deswegen ist das über den Elektroden beobachtete Leuchten sehr wahrscheinlich nicht nur das reine Nachleuchten.

Außerdem kann eine subjektive Beobachtung der Platten leicht zu unrichtigen Schlüssen führen; wie bekannt, ist die Lichtintensität mit der Schwärzung der Platten durch das exponentielle Schwarzschildsche Gesetz von der Form

$$Z = \log \frac{J^{\gamma} t^{p}}{A}$$

verknüpft, wo der Wert von γ von der Plattensorte, der Entwicklung und der Wellenlänge abhängt.

Zu derartigen Untersuchungen[1]), die seit einigen Jahren im Institut für Experimentalphysik der Universität Warschau ausgeführt werden, wird eine Anordnung benutzt, die der von F. G. Houtermans verwendeten ähnlich ist. Die Anregung geschieht jedoch durch Gleichstrom, der von einer Hochspannungsbatterie von 620 Volt geliefert wird und der an die im Innern der Röhre befindlichen Elektroden angelegt wird. Diese Apparatur hat die Nachprüfung der Houtermansschen Beobachtungen unter günstigeren Bedingungen und Zuhilfenahme exakter Messungen ermöglicht. Das verkleinerte Bild des leuchtenden Dampfstromes wurde mittels eines Linsensystems auf den Spalt des Quarzspektrographen geworfen[2]).

Die erhaltenen Spektrogramme, die zur Untersuchung des Abklingens von einzelnen Spektrallinien dienten, eignen sich wegen der ungenügenden Schwärzungen der Intensitätsmarken nicht zur Bestimmung der Auslöschung der Banden im kurzwelligen Gebiet (die Banden in der Nähe von $\lambda = 2537$ Å und $\lambda = 2650$ Å). Die Platten lassen sich dagegen sehr gut zu genauen Messungen des Abklingens von maximalen Intensitäten der Banden um $\lambda = 3300$ Å und $\lambda = 4850$ Å benutzen.

Die Schwärzungen waren aus den mittels eines selbstregistrierenden thermoelektrischen Mikrophotometers von Moll erhaltenen Durchlässigkeitskurven berechnet. Fig. 1 ist ein Beispiel derartiger Kurven.

Auf Grund der so erhaltenen Zahlen konnte die Berechnung der Intensitäten für die zuletzt genannten Wellenlängen an vier verschiedenen Stellen des leuchtenden Dampfstromes durchgeführt werden.

---

[1]) S. Pieńkowski, Bull. de l'Acad. Pol. (A) 1924, S. 351. C. R. de Soc. Pol. de Phys. **4**, 7, 1925.

[2]) M. Asterblum, ZS. f. Phys. **41**, 294, 1927.

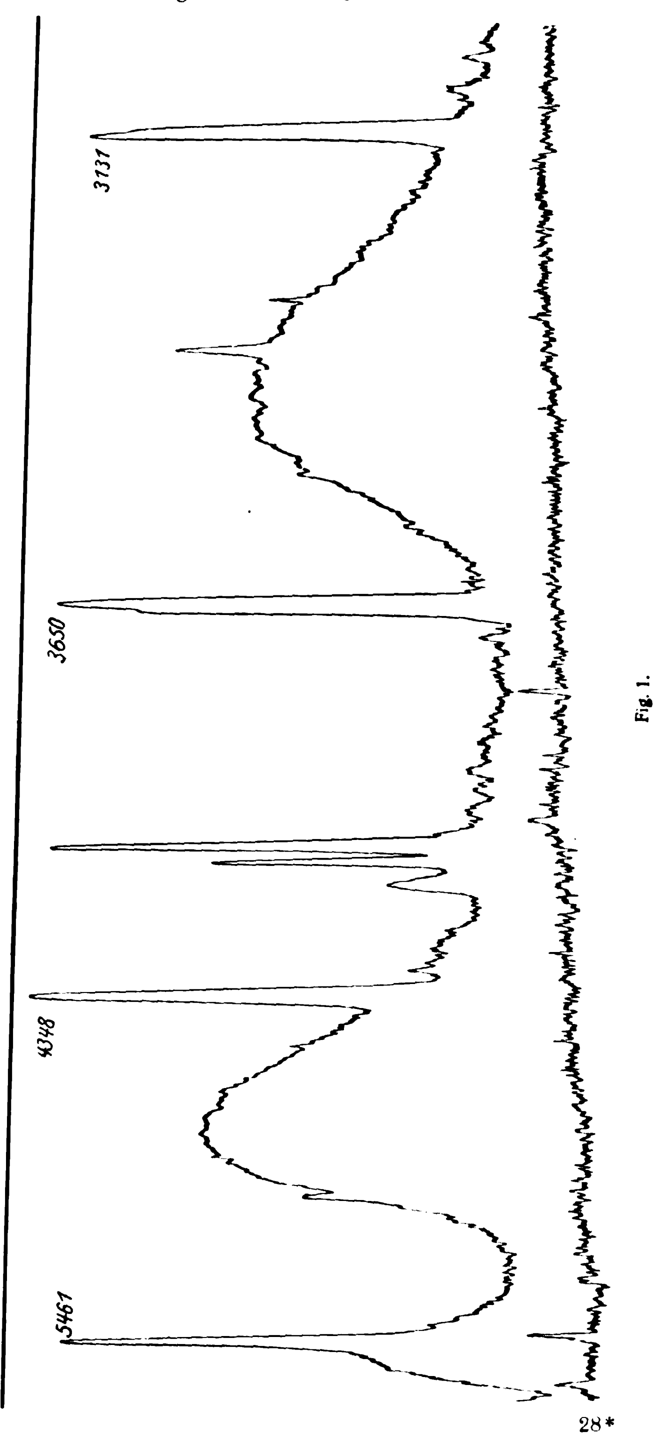


Fig. 1.

Die Werte des Exponenten γ, des Schwarzschildschen Gesetzes, interpolierte man für die betreffenden Banden aus Kurven, welche für den Wert von γ für die Spektrallinien des Quecksilberdampfes erhalten waren[1]): 1. für die Bande um $\lambda = 3300$ Å aus Zahlen für die Linien $\lambda = 3131$ Å und $\lambda = 3650$ Å, 2. für die Bande $\lambda = 4850$ Å aus Zahlen für die Linien $\lambda = 4348$ Å und $\lambda = 5461$ Å.

Die auf Grund der so erhaltenen Zahlen gezeichneten Kurven geben die Beziehung zwischen dem Logarithmus der Intensität des Lichtes und der Entfernung von der Kathode.

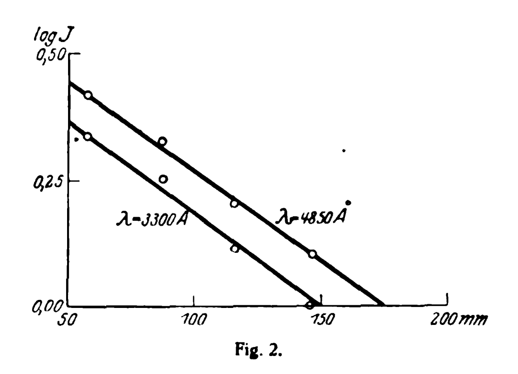


Fig. 2.

Die Diagramme für die beiden untersuchten Wellenlängen sind gerade Linien. Daraus folgt also, daß der zeitliche Verlauf der Auslöschung eine Exponentialfunktion ist, was mit den Ergebnissen von S. Pieńkowski[2]) übereinstimmt. Da außerdem diese Geraden parallel sind, ist das Abklingen der zwei untersuchten Banden ohne Zweifel von derselben Dauer.

Der von F. G. Houtermans für die verschiedenen Teile des Spektrums beobachtete Unterschied in der Abklingungszeit wäre also nur als scheinbar zu betrachten.

Herrn Prof. Dr. S. Pieńkowski möchte ich hier für seine Anregung und seinen Rat beim Schreiben dieser Mitteilung meinen tiefsten Dank aussprechen.

Warschau, Inst. f. Experimentalphysik der Universität, März 1927.

---

[1]) M. Asterblum, l. c.

[2]) l. c.

Zur Frage nach der Abhängigkeit der Intensität der Röntgenspektrallinien von der Spannung.

Von D. Nasledow und P. Scharawsky in Kiew.

Mit 12 Abbildungen. (Eingegangen am 9. April 1927.)

Die Aufgabe der vorliegenden Arbeit war, die Frage nach der Abhängigkeit der Intensität der Röntgenspektrallinien von der Spannung namentlich bei höheren Spannungen zu entscheiden. Es wurden die K-Spektren von Mo, Ag, Pd und Cu mittels der Ionisationsmethode untersucht. Es ergab sich, daß die Abhängigkeit der Intensität der Spektrallinien Ag$K\alpha$, Ag$K\beta$, Pd$K\alpha$, Pd$K\beta$ und Mo$K\alpha$ vom Quadrat der Spannung eine streng lineare ist. Dabei gilt die lineare Abhängigkeit auch bei Spannungen, die mehr als fünf- bis sechsmal so groß sind, wie die Erregungsspannung der K-Serie der entsprechenden Elemente. Es wird ein Gesetz dieser Erscheinung von derselben Form, wie das früher für niedrige Spannungen festgestellte, vorgeschlagen. Was die Linie Cu$K\alpha$ betrifft, so nimmt deren Intensität mit dem Quadrat der Spannung (im Bereich 65 bis 90 kV) langsamer, jedoch, wie es scheint, linear zu.

Einleitung. Auf dem Gebiet der Intensitätsmessungen der Röntgenspektrallinien in Abhängigkeit von der sie erzeugenden Spannung erschienen im Laufe der letzten Zeit ziemlich zahlreiche Arbeiten. Die Mehrzahl dieser Arbeiten befaßte sich mit Untersuchungen bei niedrigen Spannungen. So hat z. B. Wooten[1]) Mo und Pd untersucht: die höchste erreichte Spannung betrug dabei etwa 45 kV. Wenn man in Betracht zieht, daß die Erregungsspannung der K-Serie von Mo 20 kV, diejenige von Pd 24,4 kV beträgt, ersieht man, daß Wooten für Mo nicht die dreifache Erregungsspannung von dessen K-Serie, ja für Pd nicht die zweifache erreicht hat. Es ergab sich, daß die untersuchte Abhängigkeit der Intensität der Röntgenspektrallinien vom Quadrat der Spannung eine lineare war. Auf Grund der erwähnten Arbeit läßt sich selbstverständlich nichts sagen über die Abhängigkeit bei höheren Spannungen, die mehrere Male so groß sind wie die Erregungsspannung. Noch früher haben Webster und Clark[2]) dieselbe Frage an Rhodium studiert und sind zu analogen Schlüssen gekommen. Ferner befaßte sich Kettmann[3]) mit dieser Frage; er untersuchte eine Reihe von leichten Elementen bei Spannungen bis 40 kV unter Anwendung der photographischen Methode: die Spektrallinien wurden zuerst photographiert, dann photometriert. Dabei ist Kettmann zu einer Reihe äußerst interessanter Ergebnisse

[1]) B. A. Wooten, Phys. Rev. **13**, 71, 1919.
[2]) D. L. Webster, ebenda **7**, 403, 599, 1916.
[3]) G. Kettmann, ZS. f. Phys. **18**, 359, 1923.

gelangt. Zuerst wächst die Intensität linear mit dem Quadrat der Spannung; dann hört die lineare Gesetzmäßigkeit bei einer für ein jedes Element bestimmten Spannung auf, die Intensitätszunahme wird langsamer. Bei einigen Elementen ist die Verlangsamung so bedeutend, daß man die Intensitätszunahme vernachlässigen kann, es scheint also ein Zustand einzutreten, der demjenigen einer Sättigung analog ist. In der Fig. 1 sei eine der Kettmannschen Kurven für Cr $K\alpha$ wiedergegeben: Abszisse: Spannung in Kilovolt, Ordinate: Intensität von Cr $K\alpha$. Die Kurve schneidet die Abszissenachse in einem Punkte, dessen Abszisse V_g der Erregungsspannung der K-Serie von Cr entspricht.

Bei verhältnismäßig niedrigen Spannungen gilt also nach Kettmann das Gesetz:

$$J = c(V^2 - V_g^2), \tag{1}$$

wo J die Intensität der Spektrallinie, c eine Konstante bei einer gegebenen Stromstärke ist.

Diesen Verlauf der Kurve (siehe Fig. 1) erklärt Kettmann dadurch, daß die Kathodenelektronen bei höheren Spannungen in die Tiefe des Antikathodenmaterials eindringen, so daß die erzeugte Röntgenstrahlung eine Metallschicht passieren muß, die ihre Intensität vermindert.

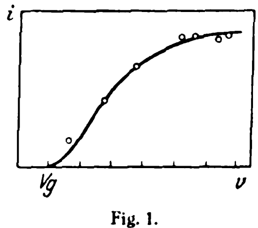


Fig. 1.

In demselben Jahre studierte Unnewehr[1]) eine Reihe von Fragen, die sich auf Intensitätsmessungen der Röntgenspektrallinien von Rh, Ag, Cu und Cr beziehen. Unter anderem wurde auch die Abhängigkeit ihrer Intensität von der Spannung untersucht. Die Spannungen, mit denen er arbeitete, überschritten nicht 45 kV.

Es ist interessant, zu vermerken, daß anstatt der Formel (1) von einigen Autoren die folgende vorgeschlagen wurde:

$$J = c(V - V_g)^n, \tag{2}$$

wo n eine zwischen 1,5 und 2,0 liegende Zahl bedeutet; so gibt z. B. Axel Jönsson[2]) für die Linien der L-Serie von W und Pt die Formel (2) an, wo $n = 1,7$ ist. Er arbeitete dabei mit Spannungen bis 20 kV.

Endlich hat Stumpen[3]) neuerdings eine Untersuchung über dieselbe Frage im Falle der K-Spektren von Mo und Cu und L-Spektrum von W

[1]) E. C. Unnewehr, Phys. Rev. **22**, 1923.
[2]) Axel Jönsson, ZS. f. Phys. **36**, 426, 1926.
[3]) H. Stumpen, ebenda **36**, 1, 1926.

bei verhältnismäßig hohen Spannungen veröffentlicht; so wurde im Falle von Mo 115 kV (max.) erreicht, d. h. beinahe die sechsfache Erregungsspannung der K-Serie von Mo; die höchste Spannung bei Cu betrug beinahe 60 kV (max.). Es ergab sich, daß die lineare Abhängigkeit der Intensität der Spektrallinien Mo $K\alpha$, Cu $K\alpha$, Cu $K\beta$, W $L\beta$ und W $L\gamma$ vom Quadrat der Spannung nur bis zu der 4,5-fachen Erregungsspannung der entsprechenden Serie bestehen bleibt. Ferner nimmt die Intensität der aufgezählten Spektrallinien langsamer zu; die lineare Gesetzmäßigkeit hört dabei auf. Stumpen bestimmte die Lage der Spektrallinien mittels der photographischen Methode, er bediente sich dabei eines Spektrographen vom Seemannschen Typus. Dann wurde die Intensität der Linien mittels einer entsprechend gelagerten Ionisationskammer gemessen.

Aus dieser kurzen Übersicht erkennt man, daß die von den Autoren der erwähnten Arbeiten behandelten Fragen noch eine weitere Bestätigung an einer Reihe anderer Elemente erfordern. Wir haben uns diese Aufgabe gestellt. Es wurden von uns die K-Spektren von Ag, Pd und Mo untersucht (hinsichtlich der ersteren zwei Elemente lagen, wie erwähnt, Messungen bei Spannungen bis 45 kV vor). Außerdem untersuchten wir die Intensität der Linien der K-Serie von Kupfer bei Spannungen, welche diejenigen in der Arbeit von Stumpen bedeutend übertrafen; es wurde dabei die zehnfache Erregungsspannung der K-Serie von Kupfer erreicht.

Apparatur und Versuchsschema. Als Strahlungsquelle bei der Untersuchung von Ag, Pd, Mo und Cu bedienten wir uns der Röhren der Firma Müller vom Typus „Media“ mit Wasserkühlung nach Prof. Götze. Die Röhre mit Kupferantikathode war mit einem Lindemannschen Fenster versehen. Die Röhren wurden durch einen Sektionsöltransformator der Firma Siemens & Halske mit Strom versorgt; es konnte dabei die Spannung von 120 kV (eff.) erreicht werden. Der Strom wurde mittels eines Elektronenventils gleichgerichtet. Die Spektren der zu untersuchenden Elemente wurden nach der Ionisationsmethode erhalten. Die Intensität der entsprechenden Spektrallinien wurde mittels eines Wilsonschen Elektrometers, das mit einer Ionisationskammer verbunden war, gemessen.

Die ausführliche Beschreibung der ganzen Anordnung ist in einer unserer früheren Arbeiten in dieser Zeitschrift gegeben worden [1]).

Spannungsmessung. Bei dieser Untersuchung ist die genaue Messung der Spannung an der Röntgenröhre von größter Bedeutung, da

[1]) D. Nasledow und P. Scharawsky, ZS. f. Phys. **41**, 155, 1927.



schon verhältnismäßig geringe Spannungsänderungen ziemlich bedeutende Schwankungen der Intensität der charakteristischen Linien erzeugen. Wir bedienten uns zu diesem Zwecke einer Kugelfunkenstrecke. Der Durchmesser der Kugel betrug 125 mm, der Abstand zwischen den Kugeln konnte mit einer Genauigkeit bis 0,1 mm gemessen werden. Die Spannung wurde nach den Tabellen des American Institute of Electrical Engineers[1]) berechnet. Die Stromstärke an den Röhren betrug dabei 4 mA; bei dieser Stromstärke wurde die Eichung des an den Enden der primären Kette des Transformators eingeschalteten Voltmeters ausgeführt.

In der nachstehenden Tabelle 1 werden die Ergebnisse der Messungen mit der Kugelfunkenstrecke angegeben.

Tabelle 1.

	I	II	III	IV	V	VI	VII	VIII
d_1	22,0	23,7	26,8	29,0	31,4	36,4	41,4	46,0
d_2	22,0	23,7	26,9	28,7	31,4	36,3	41,8	46,0
d_3	22,0	23,7	26,8	28,8	31,4	36,2	42,4	46,2
d_4	22,3	23,7	27,1	29,3	31,5	36,4	41,7	46,6
d_5	22,2	23,7	26,8	28,8	31,4	36,3	42,0	46,4
d_6	22,1	23,7	26,9	28,5	31,4	36,4	42,4	—
d_7	22,0	23,9	26,9	28,9	31,3	36,6	42,3	—
d_8	22,2	23,7	26,8	28,8	31,4	36,3	41,6	—
d_9	22,1	23,6	26,9	28,8	31,4	36,4	41,8	—
d_{10}	22,2	23,7	26,8	28,6	31,5	36,2	41,5	—
d_0	22,1	23,7	26,9	28,8	31,4	36,4	41,9	46,2
kV (max.)	65	69	78	83	90	101	115	124

Man erkennt, daß die Größenordnung der Genauigkeit bei der Messung der Funkenstrecke 1 % betrug. In der untersten Spalte der Tabelle sind die Spannungen angegeben, die der Funkenstrecke d_0, dem Mittelwert aller Messungen von d, entsprechen.

Messungsresultate. Zuerst wurde die K-Strahlung von Silber untersucht. Die Spannung wurde dabei von 65 kV (max.) bis 124 kV (max.) geändert. Da die Erregungsspannung der K-Serie von Silber 25,5 kV beträgt, so wurde also die fünffache Spannung erreicht. Die Stärke des die Röntgenröhre durchfließenden Stromes betrug 4 mA.

Die Tabelle 2 enthält die Resultate der Intensitätsmessungen von Ag$K\alpha$; in der Tabelle sind die Zeiten in Sekunden angegeben (mittels Sekundenuhr gemessen), die erforderlich waren, damit das Blättchen des Elektrometers eine bestimmte Zahl von Skalenteilen im Mikroskop

[1]) Paul Günther, Tabellen zur Röntgenspektralanalyse, 1924, S. 52.

Tabelle 2. Ag $K\alpha$.

kV (max.)	kV² (max.)	t_1	t_2	t_3	t_4	t_5	t_0	$100/t_0$
65	4 225	31,6	33,2	30,6	29,8	31,6	31,4	3,18
78	6 084	22,0	23,0	20,6	23,2	20,8	21,9	4,57
90	8 100	16,4	15,8	17,8	15,8	16,0	16,4	6,10
101	10 201	13,6	13,0	13,2	12,8	12,6	13,0	7,62
115	13 225	10,5	10,2	10,0	9,8	10,2	10,1	9,90
124	15 376	8,7	8,6	8,4	8,4	—	8,5	11,76

durchlief. Da eine dieser Zeit umgekehrt proportionale Größe ein Maß der Intensität der Spektrallinie darstellt, enthält die letzte Spalte der Tabelle Zahlen, die der Intensität proportional sind.

Die Fig. 2 stellt die Kurve Intensität–Spannung dar, die auf Grund der Zahlen der Tabelle 2 konstruiert worden ist. Die Kurve ergibt eine ununterbrochene Intensitätszunahme mit steigender Spannung und weist keine Umkehrpunkte auf, obwohl die 4,5 fache Erregungsspannung der K-Serie von Silber erreicht und übertroffen wird. Die entsprechende Kurve Intensität - Spannungsquadrat wird in der Fig. 3 gegeben. Die sämtlichen Punkte lassen sich dabei auf einer Geraden unterbringen. Die lineare Gesetzmäßigkeit gilt also auch bei sehr hohen Spannungen.

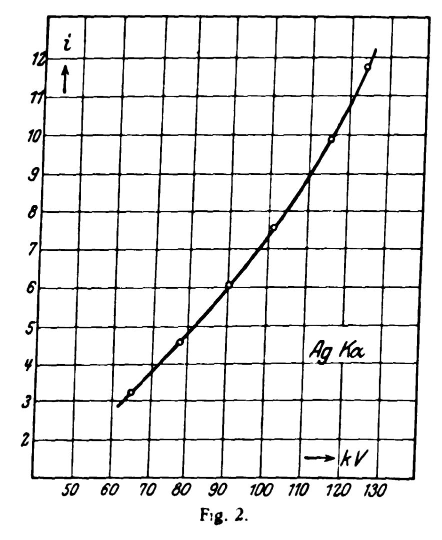


Fig. 2.

In der Tabelle 3 findet man Zahlen, die sich auf die Linie Ag $K\beta$ beziehen. Die Spannung an der Röhre betrug dabei von 65 kV (max.) bis 115 kV (max.), die Stromstärke blieb unverändert.

Tabelle 3. Ag $K\beta$.

kV (max.)	kV² (max.)	t_1	t_2	t_3	t_4	t_5	t_6	t_7	t_0	$100/t_0$
65	4 225	58,0	60,0	56,6	60,0	—	—	—	58,7	1,70
78	6 084	40,4	38,0	40,2	38,6	40,5	—	—	39,5	2,53
90	8 100	27,5	28,4	30,0	28,8	31,8	28,6	28,0	29,0	3,45
101	10 201	22,4	22,8	22,8	23,0	23,5	24,0	—	23,1	4,33
115	13 225	16,4	18,0	17,2	18,0	17,4	—	—	17,1	5,75

*

In den Fig. 4 und 5 sind die Resultate dieser Messungen graphisch dargestellt. Sie weisen denselben Charakter auf wie im Falle von Ag $K\alpha$,

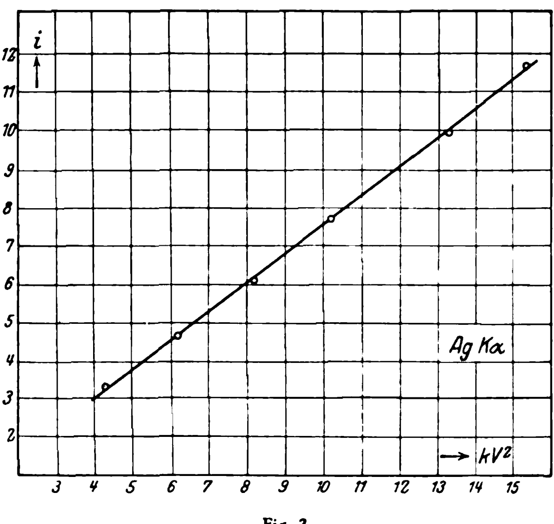


Fig. 3.

Die Fig. 5 läßt erkennen, daß die Gerade die Abszissenachse in einem Punkte schneidet, dessen Abszisse genau gleich dem Quadrat der Erregungsspannung der K-Serie von Silber ist: 25,5 kV.

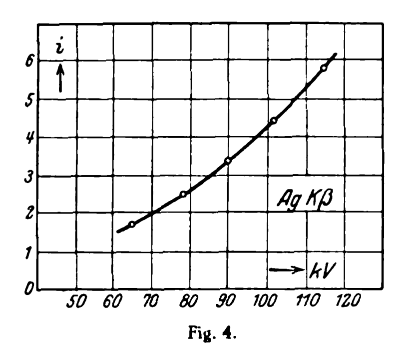


Fig. 4.

Ferner wurde das K-Spektrum von Palladium, namentlich dessen $K\alpha$- und $K\beta$-Linien untersucht.

Wir wollen zuerst die Messungsresultate mit Pd $K\alpha$ betrachten. Die Spannung an der Röhre wurde im Bereich von 65 kV (max.) bis 124 kV (max.), wie im Falle von Silber, geändert. Da die Erregungsspannung der K-Serie von Palladium 24,4 kV beträgt, so ließ sich beinahe die sechsfache Spannung erreichen. Die Stromstärke betrug 4 mA.

Die Tabelle 4 enthält die Messungsresultate.

Die Fig. 6 stellt die Abhängigkeit der Intensität der Linie Pd $K\alpha$ von der Spannung dar. Obwohl letztere hoch ist, läßt sich kein Umkehrpunkt beobachten. In der Fig. 7 ist die Intensität derselben Linie als Funktion des Quadrats der Spannung dargestellt. Man sieht, daß keine

Tabelle 4. Pd $K\alpha$.

kV (max.)	kV² (max.)	t_1	t_2	t_3	t_4	t_5	t_6	t_7	t_0	$100/t_0$
65	4 225	74,4	72,6	71,4	71,6	—	—	—	72,5	1,38
78	6 084	48,0	48,4	46,0	48,0	45,2	45,0	45,0	46,5	2,15
90	8 100	33,6	34,2	34,2	35,0	32,8	—	—	34,0	2,94
101	10 201	28,5	28,2	26,8	25,0	25,0	27,2	26,8	26,8	3,73
115	13 225	20,8	19,8	20,0	19,6	20,4	21,4	—	20,3	4,93
124	15 376	17,6	17,0	17,2	17,6	17,0	—	—	17,3	5,78

Abweichungen von der streng linearen Gesetzmäßigkeit vorhanden sind. Die Gerade trifft die Abszissenachse in einem Punkte, dessen Abszisse

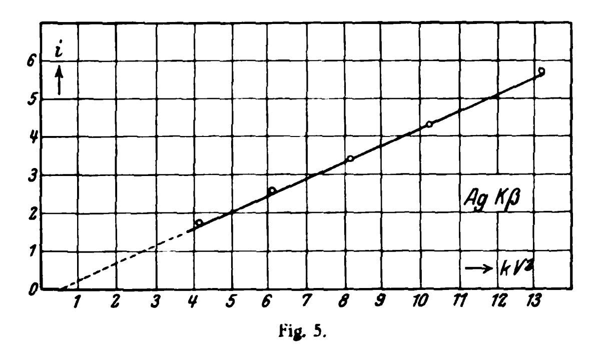


Fig. 5.

genau dem Quadrat der Erregungsspannung der K-Serie von Palladium entspricht.

Die Zahlen, die sich auf die Linie Pd $K\beta$ beziehen, werden in der Tabelle 5 angegeben. Die Spannung an der Röhre betrug zwischen 65 kV (max.) und 115 kV (max.), die Stromstärke blieb unverändert.

Die Fig. 8 und 9 stellen die Intensität als Funktion der Spannung und des Quadrats der Spannung dar. Im letzteren Falle ergibt sich eine Gerade, die die Abszissenachse in demselben Punkte schneidet, wie diejenige in der Fig. 7, welche sich auf die Linie Pd $K\alpha$ bezieht.

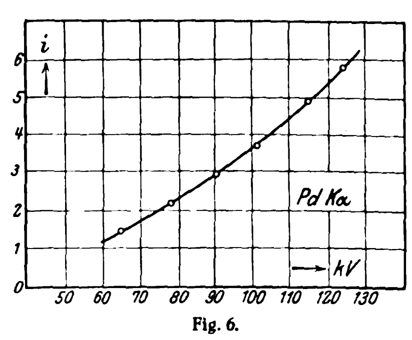


Fig. 6.

In der oben zitierten Arbeit hat Stumpen[1]), wie schon erwähnt, die K-Linien des Molybdäns untersucht. Die Lage des Wendepunktes

[1]) H. Stumpen, ZS. f. Phys. **36**, 1, 1926.

Tabelle 5. Pd $K\beta$.

kV (max.)	kV² (max.)	t_1	t_2	t_3	t_4	t_5	t_0	$100/t_0$
65	4 225	93,2	90,5	93,8	92,6	—	92,5	1,08
78	6 084	63,2	61,4	62,5	61,2	62,0	62,1	1,61
90	8 100	43,6	44,0	45,6	43,8	45,4	44,5	2,25
101	10 201	33,6	34,0	34,0	34,4	33,6	33,9	2,95

genau festzustellen war dabei äußerst schwierig, da von dem Verfasser nur wenige Spannungen jenseits dieses Punktes untersucht wurden. Außerdem stellte Stumpen keine Formel der Intensitätsänderung der

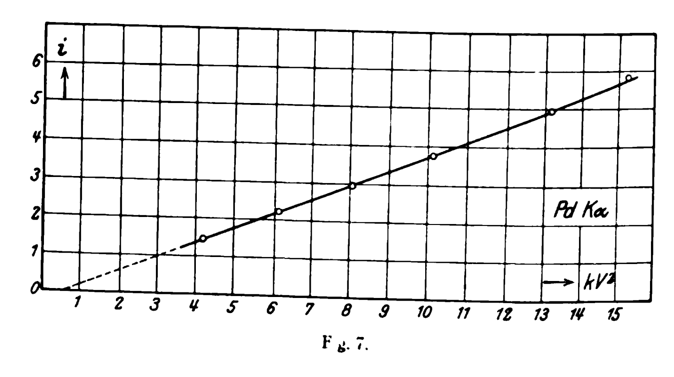


Fig. 7.

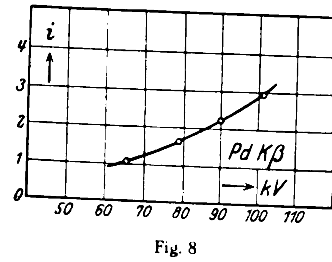


Fig. 8

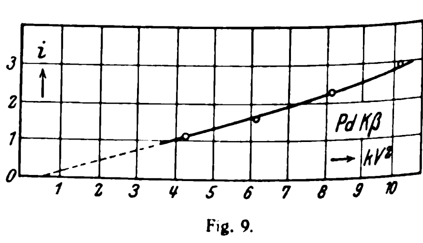


Fig. 9.

Linien von Molybdän in Abhängigkeit von der Spannung auf. Zu diesem Zwecke hielten wir es für interessant, auch Mo in gleicher Weise zu untersuchen.

Die Messungsresultate mit der Linie Mo $K\alpha$ sind in der Tabelle 6 enthalten. Die Spannung wurde von 65 kV (max.) bis 101 kV (max.) geändert, es wurde also die fünffache Erregungsspannung der K-Serie von Mo (20 kV) bei ungeänderter Stromstärke erreicht.

Die graphische Darstellung der Intensität dieser Linie als Funktion der Spannung und des Quadrats der Spannung wird in den Fig. 10 und 11 gegeben. Im letzteren Falle besteht eine lineare Abhängigkeit.

Tabelle 6. Mo$K\alpha$.

kV (max.)	kV² (max.)	t_1	t_2	t_3	t_4	t_5	t_0	$100/t_0$
65	4 225	60,8	61,8	64,4	64,2	62,8	62,8	1,59
78	6 084	40,0	41,4	40,0	42,3	40,0	40,7	2,46
90	8 100	29,8	29,3	30,2	29,4	29,2	29,6	3,38
101	10 201	22,2	23,6	22,0	22,4	23,2	22,7	4,41

Dieser Umstand widerspricht einigermaßen den Folgerungen von Stumpen, der das Vorhandensein eines Wendepunktes entsprechend der Abszisse 4,5 V_g vermutete. Äußerst interessant ist der Umstand, daß die Gerade den Punkt der Abszisse V_g^2 trifft, wo V_g die Erregungsspannung der K-Serie von Molybdän darstellt. Es liegt also der gleiche Fall vor wie bei Ag und Pd.

Wir gehen nun zu den Messungsergebnissen an Kupfer über. Wie erwähnt, hat Stumpen in seiner Untersuchung die siebenfache Erregungsspannung des Kupfers erreicht und dabei eine Änderung der linearen

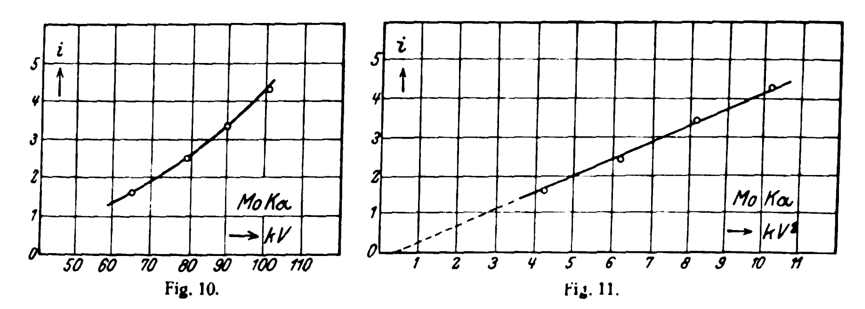


Fig. 10. Fig. 11.

Gesetzmäßigkeit bei der 4,5 fachen Erregungsspannung beobachtet. Jenseits dieses Wendepunktes wurden aber äußerst wenige Punkte (ein einziger) bestimmt, so daß man über die weitere Abhängigkeit nicht urteilen kann.

Nach Kettmann wäre andererseits bei genügend hohen Spannungen keine weitere Intensitätszunahme mit steigender Spannung zu erwarten (siehe Fig. 1).

Es sollte also die Abhängigkeit der Intensität der charakteristischen Linien des Kupfers von der Spannung studiert werden, namentlich in Fällen, wo letztere die siebenfache Erregungsspannung der K-Serie von Kupfer überschreitet.

Wir haben eine Linie der K-Serie von Cu, nämlich die Linie $K\alpha$, bei Spannungen von 65 kV (max.) bis 90 kV (max.) untersucht, es wurde also die zehnfache Erregungsspannung der K-Serie von Kupfer erreicht.

Tabelle 7. Cu$K\alpha$.

kV (max.)	kV² (max.)	t_1	t_2	t_3	t_4	t_5	t_0	100 t_0
65	4225	22,0	21,8	21,6	22,6	22,4	21,9	4,57
69	4761	19,8	19,9	19,8	19,5	19,4	19,7	5,07
78	6084	17,8	18,0	18,0	18,0	17,6	17,9	5,59
83	6889	16,4	16,8	16,5	16,8	16,6	16,6	6,02
90	8100	15,2	15,0	15,3	15,0	14,8	15,1	6,62

Die Stromstärke in der Röhre betrug dabei 4 mA. Die Messungsresultate werden in der Tabelle 7 angegeben.

Die Fig. 12 stellt die Abhängigkeit der Intensität vom Quadrat der Spannung dar. Es ist zu ersehen, daß die Punkte sich ganz gut einer Geraden anschmiegen. Man darf vermuten, daß jenseits des von Stumpen beobachteten Wendepunktes eine lineare Gesetzmäßigkeit besteht, obwohl diese Vermutung wegen der geringen Zahl der bestimmten Punkte nicht als bewiesen aufzufassen ist. In der Figur ist der hypothetische Verlauf der Kurve punktiert angedeutet. Was den Kettmannschen Effekt betrifft, so läßt er sich trotz der hohen Spannung an der Röhre noch nicht beobachten. Die Intensität nimmt immer noch mit steigender Spannung ziemlich rasch zu.

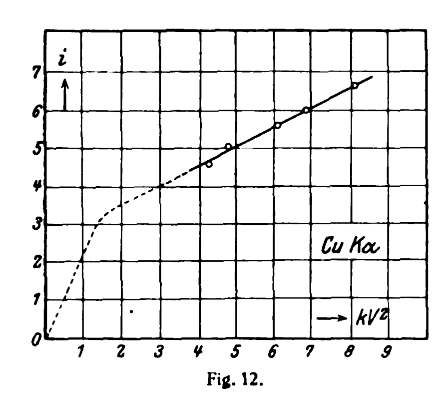


Fig. 12.

Schlußfolgerungen. Intensitätsmessungen der Spektrallinien Ag$K\alpha$, Ag$K\beta$, Pd$K\alpha$, Pd$K\beta$ und Mo$K\alpha$ weisen also darauf hin, daß die Intensität mit dem Quadrat der Spannung linear zunimmt. Für Silber und Molybdän bleibt die lineare Gesetzmäßigkeit bei fünffacher, für Palladium bei sechsfacher Erregungsspannung bestehen. Dabei schneiden die Geraden die Abszissenachse (siehe die Figuren in dieser Arbeit) in Punkten, deren Abszissen genau den Quadraten der Erregungsspannungen der Serien gleich sind, zu den die untersuchten Spektrallinien gehören. Die Abhängigkeit der Intensität der untersuchten Spektrallinien von der Spannung hat also im ganzen Bereich der angewendeten Spannungen die folgende Form:

$$J = c(V^2 - V_g^2).$$

Diese Formel deckt sich mit derjenigen von Kettmann, die für niedrige Spannungen aufgestellt wurde.

Was das Kupfer betrifft, so setzt sich die Intensitätszunahme seiner Spektrallinien merkwürdigerweise auch bei hohen Spannungen ziemlich rasch fort. Dabei gilt, wie es scheint, ebenfalls die lineare Gesetzmäßigkeit.

Es ist uns eine angenehme Pflicht, Herrn Prof. Dr. W. K. Roché für das dauernde Interesse an unserer Arbeit, sowie dem Direktor des Röntgeninstituts, Herrn G. P. Teslenko, für die Möglichkeit, die Arbeit auszuführen, unseren herzlichsten Dank auszusprechen.

Kiew, Röntgen-physikalisches Laboratorium des Röntgeninstituts,
März 1927.

Über Resonanz in einem Schwingungskreise mit parallel geschaltetem Widerstand.

Von **Mieczyslaw Jeżewski** in Krakau.

Mit 2 Abbildungen. (Eingegangen am 11. April 1927.)

Es wird die Resonanz eines Schwingungskreises mit parallel geschaltetem Widerstand W in Abhängigkeit von der Größe dieses Widerstandes untersucht. Die Formel für Stromamplitude, für Resonanzkapazität, auch für Resonanzstrom in Abhängigkeit von W wird abgeleitet.

In der letzten Zeit ist öfter für verschiedene Messungen, insbesondere von Dielektrizitätskonstanten, die Resonanzmethode in verschiedenen Abänderungen vorgeschlagen und benutzt worden[1]).

In Schwingungskreisen wird in der Regel parallel zur Kapazität ein kleinerer oder größerer Widerstand geschaltet. Dieser Umstand hat einen beträchtlichen Einfluß auf die Resonanzerscheinung, der bis jetzt noch nicht ausführlich diskutiert worden war. In der vorliegenden Arbeit habe ich die Untersuchung dieses Problems unternommen.

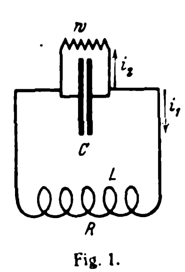


Fig. 1.

Wir setzen einen Schwingungskreis voraus, der eine Kapazität C, eine Induktivität L und einen Widerstand R enthält (Fig. 1). Parallel zum Kondensator C ist ein induktionsloser Widerstand W geschaltet. Im Kreise wirkt eine elektromotorische Kraft E. Die Gleichungen für den Strom i_1 im Schwingungskreis und für den Strom i_2, der durch den Widerstand W fließt, sind folgende:

$$i_1 R = V + E - L \frac{d i_1}{d t}, \tag{1}$$

$$i_2 W = V, \tag{2}$$

$$i_1 + i_2 = - C \frac{d V}{d t}, \tag{3}$$

wo V die Spannung zwischen den Belegungen des Kondensators bedeutet.

Durch Differenzieren der ersten Gleichung erhalten wir:

$$R \frac{d i_1}{d t} = \frac{d V}{d t} + \frac{d E}{d t} - L \frac{d^2 i_1}{d t^2}. \tag{4}$$

---

[1]) R. T. Lattey, Phil. Mag. **41**, 329, 1921; M. Jeżewski, Journ. de phys. et le Radium (6) **3**, 293, 1922; (6) **5**, 59, 1924; ZS. f. Phys. **40**, 153, 1926; W. Graffunder, Ann. d. Phys. **70**, 225, 1923; P. Walden, H. Ulich, O. Werner, ZS. f. phys. Chem. **115**, 177, 1925; **116**, 261, 1925; R. T. Lattey, ZS. f. phys. Chem. **119**, 104, 1926 u. a.

Eliminieren wir aus diesen vier Gleichungen i_2, V und dV/dt, so kommt:

$$WCL\frac{d^2 i_1}{dt^2} + (L + WRC)\frac{d i_1}{dt} + (R + W)i_1 = E + CW\frac{dE}{dt}. \quad (5)$$

Ist $W = 0$, so haben wir:

$$L\frac{d i_1}{dt} + R i_1 = E,$$

d. h. die bekannte Differentialgleichung für einen Strom in einem Stromkreise von der Induktivität L und dem Widerstand R. Die Kapazität C spielt dann keine Rolle mehr. Der Kreis ist völlig aperiodisch und spricht auf alle möglichen Frequenzen an.

Wenn $W \neq 0$, so finden wir, indem wir die Gleichung (5) durch WCL dividieren,

$$\frac{d^2 i_1}{dt^2} + \frac{1}{L}\left(R + \frac{L}{WC}\right)\frac{d i_1}{dt} + \frac{1}{LC}\left(1 + \frac{R}{W}\right)i_1 = \frac{1}{WCL}E + \frac{1}{L}\frac{dE}{dt}. \quad (6)$$

Ist W unendlich groß, so bekommen wir die gewöhnliche Gleichung der erzwungenen Schwingungen:

$$\frac{d^2 i_1}{dt^2} + \frac{R}{L}\frac{d i_1}{dt} + \frac{1}{LC}i_1 = \frac{1}{L}\frac{dE}{dt}. \quad (7)$$

Setzen wir voraus, daß die elektromotorische Kraft

$$E = E_0 \sin \tilde{\omega} t$$

ist (wo $\tilde{\omega}$ die Kreisfrequenz bezeichnet), so wird:

$$\begin{aligned}\frac{1}{WLC}E + \frac{1}{L}\frac{dE}{dt} &= \frac{E_0}{WLC}\sin\tilde{\omega}t + \frac{E_0\tilde{\omega}}{L}\cos\tilde{\omega}t \\ &= \frac{E_0\tilde{\omega}}{L}\left(\frac{1}{\tilde{\omega}CW}\sin\tilde{\omega}t + \cos\tilde{\omega}t\right).\end{aligned}$$

Wir setzen

$$\frac{1}{\tilde{\omega}CW} = \operatorname{ctg}\varphi$$

und bekommen

$$\frac{1}{WLC}E + \frac{1}{L}\frac{dE}{dt} = \frac{E_0\tilde{\omega}}{L\sin\varphi}\sin(\tilde{\omega}t + \varphi),$$

wo

$$\sin\varphi = \frac{1}{\sqrt{1 + \frac{1}{\tilde{\omega}^2 C^2 W^2}}}.$$

Im Falle einer sinusoidalen elektromotorischen Kraft können wir somit Gleichung (6) wie folgt schreiben:

$$\frac{d^2 i_1}{dt^2} + \frac{1}{L}\left(R + \frac{L}{WC}\right)\frac{di_1}{dt} + \frac{1}{LC}\left(1 + \frac{R}{W}\right)i_1$$
$$= \frac{E_0\tilde{\omega}}{L}\sqrt{1 + \frac{1}{\tilde{\omega}^2 C^2 W^2}} \cdot \sin(\tilde{\omega} t + \varphi). \tag{8}$$

Diese Gleichung unterscheidet sich von der Gleichung (7) nur in bezug auf die Koeffizienten. Die Lösung hat die bekannte Form:

$$i_1 = e^{-at}(B_1 e^{b_1 t} + B_2 e^{b_2 t})$$
$$+ \frac{E_0\tilde{\omega}\sqrt{1 + \frac{1}{\tilde{\omega}^2 C^2 W^2}}}{L\sqrt{\left[\frac{1}{LC}\left(1 + \frac{R}{W}\right) - \tilde{\omega}^2\right]^2 + \frac{\tilde{\omega}^2}{L^2}\left(R + \frac{L}{WC}\right)^2}} \sin(\tilde{\omega} t + \varphi - \psi);$$

$$a = \frac{\left(R + \frac{L}{WC}\right)}{2L}, \quad b_{1,2} = \pm\sqrt{\frac{1}{4L^2}\left(R + \frac{L}{WC}\right)^2 - \frac{1}{LC}\left(1 + \frac{R}{W}\right)},$$

$$\psi = \operatorname{arctg}\frac{R + \frac{L}{WC}}{\frac{1}{\tilde{\omega} C}\left(1 + \frac{R}{W}\right) - \tilde{\omega} L}.$$

Das erste Glied nimmt sehr schnell mit der Zeit ab (für einen Kreis z. B., in dem $L = \frac{1}{12} \cdot 10^{-3}$ Henry, $C = \frac{1}{3} \cdot 10^{-9}$ Farad, $R = 0{,}2$ Ohm, $W = 10^5$ Ohm: $a = 16\,200$. Die Konstanten B_1, B_2 sind von Anfangsbedingungen abhängig). Für einen stationären Zustand erhalten wir:

$$i_1 = J \sin(\tilde{\omega} t + \varphi - \psi),$$

wo die Stromamplitude den Wert hat:

$$J = E_0\sqrt{1 + \frac{1}{W^2\omega^2 C^2}} \cdot \frac{1}{\sqrt{\left[\frac{1}{\tilde{\omega} C}\left(1 + \frac{R}{W}\right) - \tilde{\omega} L\right]^2 + \left(R + \frac{L}{WC}\right)^2}}. \tag{9}$$

Wenn wir den Wert von C als Abszisse und J als Ordinate darstellen, so finden wir eine Resonanzkurve. Die Gestalt und die Höhe der Resonanzkurve hängen bei konstanten $\tilde{\omega}$, L und R von der Größe des parallel zum Kondensator C geschalteten Widerstandes W ab.

Mit Benutzung des Ausdruckes (9) habe ich die Resonanzkurven für einen Schwingungskreis, für den ich $R = 0{,}2$ Ohm, $L = \frac{1}{12} \cdot 10^{-3}$ Henry und $\tilde{\omega} = 6 \cdot 10^6 \sec^{-1}$ ($\lambda = 314{,}16$ m) angenommen habe, berechnet.

Die verschiedenen Kurven der Fig. 2 stellen die bei verschiedenen Werten des Widerstandes W auftretenden Resonanzkurven dar.

Resonanz tritt bei der Kapazität C ein, für die

$$\frac{dJ}{dC} = 0$$

ist. Diese Bedingung gibt wegen (9) folgende Gleichung für C_R (Resonanzkapazität):

$$C_R^2 - \frac{1}{\tilde{\omega}^2 L}\left(1 + 2\frac{R}{W}\right) C_R - \frac{1}{\tilde{\omega}^2 W^2} = 0, \tag{10}$$

woher

$$C_R = \frac{1}{2} \cdot \frac{1}{\tilde{\omega}^2 L}\left[1 + 2\frac{R}{W}\right]\left[1 + \sqrt{1 + 4\left(\frac{\omega L}{W + 2R}\right)^2}\right]. \tag{11}$$

Ist W unendlich groß, so haben wir die bekannte, von Lord Kelvin gegebene Gleichung

$$C_0 = \frac{1}{\tilde{\omega}^2 L},$$

woraus

$$C_R = \frac{1}{2} C_0 \left[1 + 2\frac{R}{W}\right]\left[1 + \sqrt{1 + 4\left(\frac{\tilde{\omega} L}{W + 2R}\right)^2}\right]. \tag{12}$$

Die Kapazität, bei der Resonanz eintritt, ist also größer im Falle eines endlichen als im Falle eines unendlich großen Widerstandes. Der Widerstand W ruft eine scheinbare Abnahme der Kapazität des Schwingungskreises hervor, die um so größer ist, je kleiner W wird.

Diese Formel stimmt nicht mit derjenigen von Walden, Ulich, Werner und von Lattey überein. Walden, Ulich und Werner geben anstatt der Gleichung (10) die Gleichung

$$\left(1 + \frac{R^2}{4\tilde{\omega}^2 L^2}\right) C_R^2 - \frac{1}{\tilde{\omega}^2 L}\left(1 - \frac{R}{W}\right) C_R + \frac{1}{4\tilde{\omega}^2 W^2} = 0.$$

Nach Lattey ist

$$C_R = \frac{1}{2} C_0 \left[1 + \sqrt{1 - 4\frac{\tilde{\omega}^2 L^2}{W^2}}\right].$$

Diesen Verfassern zufolge findet hier eine scheinbare Zunahme der Kapazität des Schwingungskreises statt. Die Ursache der Diskrepanz liegt in der nur annähernden Lösung des Problems durch diese Autoren.

Aus den Gleichungen (9) und (10) können wir $\tilde{\omega}$ eliminieren; dann werden wir auf folgenden Ausdruck der Stromamplitude J_R bei Resonanz geführt:

$$J_R = \frac{E_0}{R + \frac{L}{W C_R}} \text{ [1]}. \tag{13}$$

[1] Diese Formel ist auch von Lattey (ZS. f. phys. Chemie **119**, 104, 1926) und von Benischke (Die wissenschaftlichen Grundlagen der Elektrotechnik, Berlin 1922) auf einem anderen Wege erhalten worden.

Nun setzen wir in diesen Ausdruck den Wert (11) für C_R ein und erhalten

$$J_R = \frac{E_0}{\frac{W}{2}\left[\sqrt{1 + 4\frac{R}{W} + 4\frac{R^2 + \tilde{\omega}^2 L^2}{W^2}} - 1\right]}. \tag{14}$$

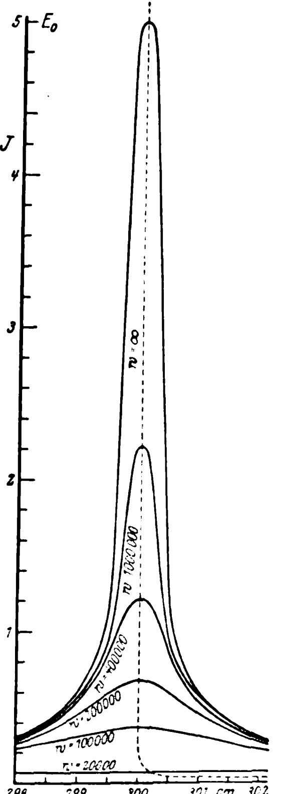


Fig. 2.

Diese Formel gibt den Wert der maximalen Stromamplitude als Funktion des Widerstandes W.

Das Dämpfungsdekrement ist

$$\delta = \frac{\pi R \sqrt{\frac{C}{L}}}{\sqrt{1 + \frac{R}{W}}} + \frac{\pi \sqrt{\frac{L}{C}}}{W\sqrt{1 + \frac{R}{W}}} = \delta_1 + \delta_2. \tag{15}$$

δ_1 ist von R, δ_2 von W abhängig.

Die Formeln (12), (14) und (15) gestatten, die Werte von J_R, C_R und δ für verschiedene Werte von W zu berechnen. Wir setzen als Beispiel einen Schwingungskreis voraus, für den $L = \frac{1}{12} \cdot 10^{-3}$ Henry, $R = 0{,}2$ Ohm wäre. Die elektromotorische Kraft sei $E = E_0 \sin \tilde{\omega} t$, $\tilde{\omega} = 6 \,.\, 10^6 \,\mathrm{sec}^{-1}$. In der Tabelle 1 sind die Werte von J_R, C_R, δ_1 und δ_2 für einen derartigen Kreis bei verschiedenen Widerständen W zusammengestellt.

In der Tabelle 2 sind die Werte derselben Größen gegeben für einen Schwingungskreis, in dem die Induktivität zehnmal kleiner ist ($L = \frac{1}{12} \cdot 10^{-4}$ Henry).

Wie aus diesen Tabellen zu ersehen ist, ist die Kapazität C_R bei großen Werten des Widerstandes W beinahe konstant; bei kleinen Werten von W nimmt sie indessen sehr rasch zu. Aus den Tabellen und der Formel (13) sehen wir, daß bei denselben Werten von W die Höhe der Resonanzkurve vom Verhältnis L/C_R abhängig ist. Mit Verminderung des Widerstandes W nimmt die Dämpfung der Schwingungen zu. Um diesen Einfluß zu mildern, müssen wir das Verhältnis C/L möglichst groß wählen. δ_2 ist vom Verhältnis $\frac{\sqrt{L/C}}{W}$, jedoch nicht von der Wellenlänge abhängig. Die

Tabelle 1.

W in Ohm	J_R	C_R in cm	δ_1	δ_2
∞	5 E_0	300,0000	0,0013	0
1.10^6	2,22	300,0002	0,0013	0,0016
4.10^5	1,22	300,0008	0,0013	0,0039
2.10^5	0,681	300,0025	0,0013	0,0078
1.10^5	0,370	300,0087	0,0013	0,016
4.10^4	0,155	300,050	0,0013	0,039
2.10^4	0,078	300,196	0,0013	0,078
1.10^4	0,039	300,762	0,0013	0,157
1.10^3	0,0048	362,25	0,0014	1,43
0	0,002	∞	—	—

Tabelle 2.

W in Ohm	J_R	C_R in cm	δ_1	δ_2
∞	5 E_0	3000,000	0,013	0
1.10^6	4,94	3000,001	0,013	0,000 16
4.10^5	4,85	3000,003	0,013	0,000 39
2.10^5	4,70	3000,006	0,013	0,000 78
1.10^5	4,44	3000,013	0,013	0,001 6
4.10^4	3,81	3000,035	0,013	0,003 9
2.10^4	3,08	3000,079	0,013	0,007 8
1.10^4	2,22	3000,187	0,013	0,015 7
1.10^3	0,397	3008,70	0,013	0,156 9
1.10^2	0,048	3635,40	0,014	1,427
0	0,02	∞	—	

Messungen der Dielektrizitätskonstanten nach der Resonanzmethode, die, wie z. B. bei elektrolytischen Lösungen, bedeutende Schwierigkeiten infolge der Leitfähigkeit der Lösungen bieten, werden somit nicht weniger umständlich werden (wie in der Literatur mehrmals vermutet wurde), falls wir zu kurzen Wellen übergehen wollten.

Aus der Gleichung (9) folgt ebenfalls:

$$C^2\left(\tilde{\omega}^2 L^2 + R^2 - \frac{E_0^2}{J^2}\right) - 2\,L\,C + \frac{1}{\tilde{\omega}^2}\left[\left(1 + \frac{R}{W}\right)^2 + \frac{\tilde{\omega}^2 L^2}{W^2} - \frac{E_0^2}{W^2 J^2}\right] = 0,$$

woraus man findet:

$$C = \frac{L \pm \sqrt{L^2 - \left(L^2 + \frac{R^2}{\tilde{\omega}^2} - \frac{E_0^2}{\tilde{\omega}^2 J^2}\right)\left[\left(1 + \frac{R}{W}\right)^2 + \frac{\tilde{\omega}^2 L^2}{W^2} - \frac{E_0^2}{\tilde{\omega}^2 J^2}\right]}}{\tilde{\omega}^2 L + R^2 - \frac{E_0^2}{J^2}}.$$

Einem jeden Werte von J, der den Bedingungen genügt:

$$\frac{E_0}{\frac{W}{2}\left[\sqrt{1 + 4\frac{R}{W} + 4\frac{R^2 + \tilde{\omega}^2 L^2}{W^2}} - 1\right]} > J > \frac{E_0}{\sqrt{R^2 + \tilde{\omega}^2 L^2}},$$

entsprechen somit zwei Werte von C. Die geometrische Lage der Mittelpunkte der Sehnen der Resonanzkurven, die parallel zur C-Achse gezogen wurden, ist durch die Gleichung

$$C = \frac{L}{\tilde{\omega}^2 L^2 + R^2 - \frac{E_0^2}{J^2}}$$

gegeben. Aus ihr folgt die interessante Tatsache, daß diese Kurve von der Größe des Widerstandes W unabhängig ist[1]) (gestrichelte Kurve in Fig. 1). Die Maxima der verschiedenen Resonanzkurven liegen alle auf dieser Kurve. Jene Gleichung können wir auch ableiten, wenn wir W aus den Gleichungen (10) und (13) eliminieren.

Wie aus den Tabellen 1 und 2 ersichtlich ist, sind die Verschiebungen des Resonanzpunktes sehr klein, praktisch bei Widerständen W bis 10^4 Ohm unmeßbar. Um diese Folgerung zu verifizieren, habe ich zwei Schwingungskreise zusammengestellt. Der erste Kreis war mit einer Dreielektrodenröhre erregt (man hatte ungefähr $\tilde{\omega} = 6 \,.\, 10^6$, $L = \frac{1}{12} \cdot 10^{-3}$, $C = 300$ cm), der zweite mittels eines veränderlichen Kondensators abgestimmt. Diese zwei Kreise waren sehr lose gekoppelt. Mit dem sekundären Kreis war ein Indikatorkreis mit Detektor und Saitengalvanometer lose gekoppelt. Die Kondensatorstellung wurde mit Hilfe einer großen kreisförmigen Skale und Fernrohr abgelesen. Man konnte die Resonanzstellung mit einer Genauigkeit von $\pm$ 0,05 cm Kapazität ermitteln, also bis 0,02 %. Als ein kapazitäts- und induktionsfreier Widerstand diente ein seidener Faden von etwa 3 bis 4 cm Länge, mit starker Na-Cl-Lösung befeuchtet. Unter Benutzung dieses Widerstandes konnte man sehr leicht die Resonanzkurve bis auf 0,1 und weniger ihrer ursprünglichen Höhe herabsetzen. Eine Verschiebung des Resonanzpunktes habe ich nicht beobachtet. Bei sehr kleinen Werten des Widerstandes W war die Resonanzkurve sehr flach; deswegen war die Genauigkeit der Ermittlung des Resonanzpunktes viel kleiner, so daß dessen Verschiebung nicht beobachtet werden konnte.

Physikalisches Institut der Krakauer Bergakademie.

---

[1]) Diese Eigenschaft der Resonanzkurven sowie eine angenäherte Formel für die Resonanzkapazität habe ich vor einigen Jahren abgeleitet [Journ. de phys. et le Radium (6) **3**, 293, 1922], jedoch nur in der Voraussetzung, daß man $1/\tilde{\omega}^2 W^2 C^2$ gegen Eins in Gleichung (8) vernachlässigen darf.

Resonanzstrahlung des elektrisch erregten Argons.

Von **K. W. Meissner** in Frankfurt a. M.

Mit 2 Abbildungen. (Eingegangen am 30. April 1927.)

Es wird eine einfache Anordnung zum Nachweis der Resonanzstrahlung in angeregten Gasen beschrieben. Meßergebnisse an Argon werden mitgeteilt.

Der starken Absorption gewisser $p\,s$-Kombinationen in elektrisch erregtem Neon oder Argon [1]) muß nach der quantenmäßigen Vorstellung dieser Erscheinung eine entsprechende Resonanz- und Fluoreszenzstrahlung gegenüberstehen. Es war dies auch schon aus Analogie mit den entsprechenden Versuchen von F. Paschen [2]) an angeregtem Helium zu schließen [3]).

In der Tat konnte der Nachweis der erwarteten Erscheinung für Neon von W. de Groot erbracht werden [4]).

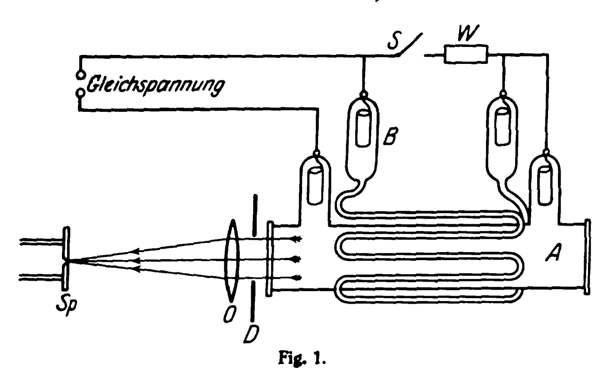


Fig. 1.

Im folgenden soll nun kurz eine Anordnung beschrieben werden, die mit einfachen Mitteln die Resonanzstrahlung, selbst objektiv, vorzuführen gestattet und mit der auch in Argon die erwarteten Effekte nachzuweisen waren.

Die für die früheren Absorptionsexperimente [5]) dienende Röhre A der Fig. 1 wurde von einer Röhre B umgeben, die, vielfach gewunden, die Röhre A auf drei Seiten umschloß. Die Dimensionen waren folgende: lichte Weite von A 20 mm, Länge der strahlenden Schicht 12 cm, lichte

[1]) K. W. Meissner, Ann. d. Phys. **76**, 124, 1925; Phys. ZS. **26**, 687, 1925.
[2]) F. Paschen, Ann. d. Phys. **45**, 625, 1914.
[3]) K. W. Meissner, l. c. S. 143.
[4]) W. de Groot, Naturwissensch. **14**, 104, 1926; Physica **6**, 53, 1926.
[5]) K. W. Meissner, Phys. ZS. **26**, 687, 1925.

Weite von B 5 mm, Länge 120 cm. Die Röhren waren mit möglichst reinem Gas gefüllt und wurden mit Gleichstrom betrieben. Bei den Experimenten mit Argon betrug der Druck in A 0,5 mm, in B 0,8 mm Hg, die Betriebsstromstärke 9 bis 10 mA.

Bei gleichzeitigem Betrieb von A und B wurde A durch die umgebende Röhre B stark bestrahlt und es war zu erwarten, daß die durch A absorbierte Energie als Resonanz- oder Fluoreszenzstrahlung zutage treten würde. Zum Nachweis wurde die Röhre A in der Achse des Kollimators eines Spektrographen [1]) aufgestellt, dessen Spaltlänge auf 2 mm verkürzt wurde; vor dem Spalt stand im Abstand der Brennweite ein Objektiv, das bei dieser Anordnung nur Strahlen in den Apparat gelangen ließ, die die Röhre A nahezu achsenparallel verließen. Auf diese Weise waren die unvermeidlichen Reflexstörungen auf ein Minimum herabgedrückt, so daß diese nur etwa 5 % der Strahlung der Röhre A betrugen.

Zum Nachweis der Resonanzstrahlung wurden nun drei Aufnahmen bei folgenden Bedingungen gemacht: Es wurden betrieben

1. Röhre A allein, 2. Röhre A und Röhre B, 3. Röhre B allein.

1. gibt die Strahlung der Röhre A, 2. die Strahlung der Röhre A vermehrt um die durch B erregte Resonanzstrahlung, 3. Reflexstörungen. Die für diese verschiedenen Aufnahmen nötigen Umschaltungen sind aus der Fig. 1 zu ersehen; der Widerstand W war so abgeglichen, daß die Stromstärke beim Umschalten des Schalters S die gleiche blieb. Zur Erhöhung des Effektes wurde das ganze Röhrenaggregat mit Spiegeln umgeben.

In Fig. 2 ist ein Spektrogramm mit drei verschiedenen Belichtungszeiten wiedergegeben. Es entspricht jeweils „a“ der Aufnahme 1., „b“ der Aufnahme 2. Von einer Wiedergabe der Aufnahme der Reflexstörungen wurde abgesehen, da selbst auf den Originalen nur schwache Andeutungen vorhanden sind. Man erkennt leicht, daß neben den durch Resonanz verstärkten Linien auch solche vorhanden sind, die in den Aufnahmen a und b mit gleicher Intensität auftreten. Die verstärkten Linien sind durchweg Kombinationen $2\,s_i - 2\,p_k$; aus der Gesamtheit aller Linien werden diese durch den Verstärkungseffekt herausgehoben.

---

[1]) Für die leihweise Überlassung des aus Mitteln der „Stiftung für wissenschaftliche Forschung an der Universität Zürich“ beschafften Instrumentes bin ich Herrn Prof. Edgar Meyer zu großem Danke verpflichtet.

Zur quantitativen Auswertung der Spektrogramme wurden noch in der üblichen Weise Intensitätsmarken angebracht; die Photometrie geschah auf photoelektrischem Wege.

Über die Größe der Effekte bei den einzelnen Linien gibt die Tabelle 1 Auskunft, in der die Terme, Wellenlängen, Verstärkungseffekte in Prozenten der ursprünglichen Intensität der Linien der Röhre *A* und außerdem die bei früheren Versuchen [1]) gefundene prozentische Absorption eingetragen sind. Die Genauigkeit der Werte beträgt 5 bis 10 %. Bei den drei Linien 8667, 9123 und 9224 Å.-E. konnte die Größe der Verstärkung nicht bestimmt werden, da selbst bei 20 Min. Exposition die Linien der Röhre *A* allein zu schwach waren, um photographisch wirksam

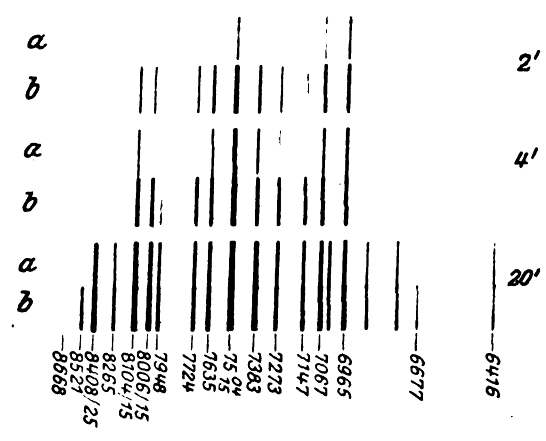


Fig. 2.

zu werden. Dagegen sind sie unter der Wirkung der Einstrahlung außerordentlich stark hervorgetreten.

Wie aus Tabelle 1 hervorgeht, sind die Beträge der Verstärkung bei den einzelnen Linien sehr verschieden und gehen mit der Stärke der Absorption durchaus nicht Hand in Hand. Eine quantitative Deutung der Zahlenverhältnisse ist bei der komplexen Art aller bei der vorliegenden Versuchsanordnung mitwirkenden Faktoren sehr schwer. Nach den Ergebnissen der Absorptionsmessungen ist anzunehmen, daß im wesentlichen die s_5-, s_3- und s_4-Terme die eingestrahlte Energie aufnehmen, und daß dadurch die Zahl der $2p$-Niveaus vergrößert wird. Je nach den Übergangsmöglichkeiten, und nach Maßgabe der Übergangswahrscheinlich-

[1]) K. W. Meissner, Phys. ZS. **26**, 687, 1925.

Tabelle 1.

j	Terme	0 p_1	1 p_2	2 p_3	1 p_4	0 p_5	2 p_6	1 p_7	2 p_8	3 p_9	1 p_{10}
1	s_2	7503,9 125 15	8265,5 215 16	8403,2 135 23	8521,4 140 18	— — —	9224,5 Res. —	9354,0 ? —	9784,4 ? —	— — —	11 590 ? —
0	s_3	— — —	7724,2 250 65	— — —	7918,1 250 75	— — —	— — —	8667,9 Res. 20	— — —	— — —	10 640 ? —
1	s_4	6677,3 180 —	7272,9 220 30	7383,9 240 30	7471,1 nicht gemessen	7514,6 225 30	8006,1 170 30	8103,7 150 49	8424,6 160 51	— — —	9657,9 ? —
2	s_5	— — —	6965,4 280 60	7067,2 435 65	7147,0 330 —	— — —	7635,1 250 65	7723,7 250 65	8014,7 500 77	8115,3 115 78	9122.9 Res. 72

keiten kommt beim Zurückgehen des Atoms in die s-Zustände die absorbierte Energie als Resonanz- und Fluoreszenzstrahlung zum Vorschein. Eine reine Resonanzlinie muß nach dem Termschema (vgl. Tabelle 1) die Linie $1\,s_2 - 2\,p_9$, 8115,3 Å.-E. sein, da von $2\,p_9$ nur der eine Übergang $2\,p_9 \rightarrow 1\,s_5$ möglich ist. In Wirklichkeit sind die Vorgänge viel komplizierter. Bei der großen Intensität des eingestrahlten Lichtes fällt sicher auch die Absorption der $1\,s_2$-Zustände ins Gewicht, wie überhaupt die Versuchsverhältnisse sehr ähnlich denen von Strutt[1]) und Füchtbauer[2]) zur optischen Erregung von Natrium- bzw. Quecksilberlinien sind. Ferner ist in Betracht zu ziehen, daß bei dem kleinen Niveauunterschied der $2\,p$-Terme die Verhältnisse besonders durch Stöße erster Art stark geändert werden können; auf diese Weise erklärt sich der relativ kleine Betrag an Resonanzstrahlung der Linie $1\,s_5 - 2\,p_9$ und der große Betrag der Linie $1\,s_5 - 2\,p_8$. Da die Energiedifferenz der Zustände $2\,p_9$ und $2\,p_8$ nur etwa gleich der Hälfte der mittleren Energie eines Atoms bei Zimmertemperatur entspricht, so kann eine Verarmung der $2\,p_9$-Zustände auf diese Weise zwanglos erklärt werden. In dieser Richtung werden Untersuchungen der Temperaturabhängigkeit der Resonanzstrahlung von Wichtigkeit sein. Besonders sind aber zur einfacheren Deutung der Versuchsergebnisse Experimente mit monochromatischer Einstrahlung erforderlich.

Bemerkenswert ist, in welchem Maße sich durch die Einstrahlung die Intensitätsverhältnisse verschoben haben. Auf die Verschiedenheit

---

[1]) R. J. Strutt, Proc. Roy. Soc. (A) **96**, 272, 1920.
[2]) Chr. Füchtbauer, Phys. ZS. **21**, 635, 1920.

der Intensitätsverteilung im Resonanzlicht des Neons und in dem durch Entladung hervorgerufenen Leuchten haben schon Dorgelo und de Groot[1]) hingewiesen.

Kleine Spuren von Verunreinigungen setzen den Resonanzeffekt bedeutend herab und es scheint, daß Argon in dieser Beziehung noch empfindlicher als Neon ist. Die Reinigung geschah im vorliegenden Falle durch Zerstäubung von Magnesium; die letzten Spuren Wasserstoff wurden durch Glimmentladung in Cäsiumdampf beseitigt.

Frankfurt a. M., Physikal. Institut d. Universität, 28. April 1927.

---

[1]) H. B. Dorgelo und W. de Groot, ZS. f. Phys. 36, 897, 1926.

Objektive Demonstration des Zeemaneffekts.

Von K. W. Meissner in Frankfurt a. M.

Mit 1 Abbildung. (Eingegangen am 30. April 1927.)

Es wird eine Anordnung zur objektiven Demonstration des Zeemaneffekts durch Verwendung der Absorption elektrisch erregten Neons beschrieben.

Obgleich in jeder Experimentalvorlesung der Zeemaneffekt durch Vorführung der Linienaufspaltung mit Interferenzapparaten auf einfachste Weise subjektiv zu demonstrieren ist, ist es manchmal doch erwünscht, den Effekt einem größeren Hörerkreis objektiv vorzuführen. Bekannt ist die Anordnung von W. König[1]), bei der das Licht einer zwischen den Polschuhen eines Magnets befindlichen Na-Flamme durch eine zweite Flamme außerhalb des Magnetfeldes gesandt wird. Die ohne Feld zu beobachtende Absorption verschwindet beim Einschalten des Magnetfeldes und hieraus wird die Veränderung der Wellenlänge erkannt. Die lichtstarke

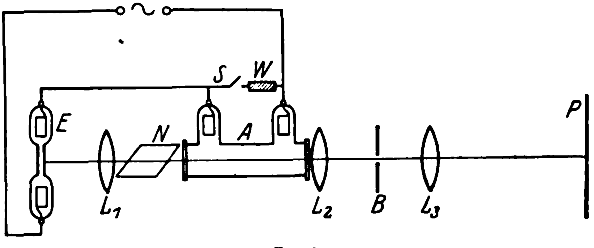


Fig. 1.

Ausführung dieses Versuchs ist nicht einfach, dagegen gelingt er leicht, schon mit Feldern von 2000 bis 5000 Gauß, wenn man als Lichtquellen Neonröhren verwendet und durch einen Nicol das parallel zum Feld schwingende Licht auslöscht.

Mit folgender Anordnung läßt sich der Effekt selbst in einem großen Hörsaal vorführen.

Die im Magnetfeld befindliche Emissionsröhre E wird mit zwei Linsen L_1 und L_2 durch ein Nicolsches Prisma N und die Absorptionsröhre A hindurch auf einem Spalt B abgebildet, der vergrößert auf dem Projektionsschirm P entworfen wird. Die Röhren E und A werden hintereinander geschaltet und an Gleich- oder Wechselspannung angelegt. Die Röhre A kann durch einen Schlüssel S über einen geeigneten Wider-

[1]) W. König, Wied. Ann. 60, 519, 1897.

stand W kurzgeschlossen werden, der so gewählt wird, daß beim Schließen und Öffnen von S keine Intensitätsänderung der Emissionsröhre zu bemerken ist.

Ohne Magnetfeld wird bei leuchtender Röhre A, also geöffnetem Schalter S, infolge der Absorption das Bild auf P bedeutend schwächer erscheinen, als bei geschlossenem Schalter, dagegen unterbleibt diese Intensitätsänderung bei eingeschaltetem Magnetfeld. Durch Drehen des Nicols um 90^0 läßt sich zeigen, daß wieder eine Intensitätsänderung bei Ein- und Ausschalten von A auftritt, ein Beweis, daß nun Linien ungeänderter Wellenlänge vorhanden sind, deren Licht parallel zum Felde schwingt.

Die lichte Weite der Absorptionsröhre sollte 15 bis 20 mm, die Länge der leuchtenden Säule etwa 5 bis 10 cm betragen. Für die Versuche genügt ein Neon-Helium-Gemisch. Elektroden aus Magnesium empfehlen sich besonders bei Verwendung von Siegellackkittung der Planfenster bei der Absorptionsröhre, da man dann leicht durch starke Entladungen das Gas in kurzer Zeit genügend reinigen kann.

Die für die Versuche nötigen Neonröhren können von der Firma Robert Goetze, Leipzig, bezogen werden.

Frankfurt a. M., Physik. Institut der Universität, 26. April 1927.

(Mitteilung aus der Physikalisch-Technischen Reichsanstalt.)

Atomzertrümmerung durch α-Strahlen von Polonium.

Von **W. Bothe** und **H. Fränz** in Charlottenburg.

Mit 4 Abbildungen. (Eingegangen am 6. Mai 1927.)

Mit den relativ langsamen α-Strahlen des Poloniums wurden die Elemente Bor bis Calcium (mit Ausnahme von Neon und Argon) auf Zertrümmerbarkeit untersucht. Als Indikator für Atomtrümmer diente ein Spitzenzähler. Als zertrümmerbar erwiesen sich B, N, Mg, Al. Die ungefähren Reichweiten der Atomtrümmer wurden bestimmt.

1. Ziel und Methode der Untersuchung. Für die Aufklärung des Mechanismus der Atomzertrümmerung durch α-Strahlenbombardement ist es von Wichtigkeit, Versuche mit α-Strahlen möglichst verschiedener Geschwindigkeit anzustellen, um z. B. den Zusammenhang zwischen der Energie der α-Teilchen und der Maximalenergie der aus den zertrümmerten Atomen ausgeschleuderten H-Teilchen, gegebenenfalls auch deren Zahl zu ermitteln. Für Aluminium und Stickstoff sind derartige Untersuchungen von Rutherford und Chadwick[1]) angestellt worden; sie benutzten α-Strahlen von 4,9 bis 8,6 cm Reichweite, wobei die Variation der Reichweite im wesentlichen durch sukzessives Abbremsen der α-Strahlen von RaC geschah. Mit noch langsameren α-Strahlen, z. B. denen des Poloniums, liegen bisher nur vereinzelte Versuche vor, welche in ihren Resultaten noch viele Unstimmigkeiten aufweisen[2]). Systematische Untersuchungen, welche sich über einen größeren Teil des periodischen Systems der Elemente erstrecken, sind bisher überhaupt nur mit den α-Strahlen des RaC ausgeführt worden.

Im folgenden soll über systematische Zertrümmerungsversuche mit Polonium als α-Strahlenquelle berichtet werden. Die Reichweite der Poloniumstrahlen beträgt 3,9 cm; gegenüber den entsprechend abgebremsten Strahlen des RaC oder ThC' bieten sie wesentliche Vorteile. Zunächst sendet Polonium α-Strahlen einheitlicher Geschwindigkeit aus; die Gruppe der „weitreichenden“ α-Teilchen, welche sich bei Versuchen mit RaC und ThC trotz ihrer geringen Zahl sehr störend bemerkbar machen, fehlt beim Polonium. Vor allem aber sendet Polonium praktisch keine β- und γ-Strahlen aus. Dieser Umstand ermöglicht es, für den Nachweis

[1]) E. Rutherford und J. Chadwick, Phil. Mag. (6) **42**, 809, 1921.

[2]) Vgl. Handb. d. Phys. XXII, S. 146, 1926 (Artikel Pettersson und Kirsch); J. Chadwick, Phil. Mag. **2**, 1056, 1926.



der Atomtrümmer eine Methode zu verwenden, welche gegenüber der sonst vorwiegend benutzten Szintillationsmethode entscheidende Vorteile bietet, nämlich den Geigerschen Spitzenzähler. Diese Zählmethode kann durch photographische Registrierung der Elektrometerausschläge zu einer streng objektiven gemacht werden. Wenn bei der vorliegenden Untersuchung von der Registrierung abgesehen wurde, so geschah es, weil auch schon bei okularer Beobachtung des projizierten Elektrometerfadens eine sehr große Zählsicherheit erreicht wird, die noch mit der Zahl der gleichzeitigen Beobachter wächst. Die in Fig. 1 wiedergegebene Probe eines Registrierfilms zeigt, wie scharf und charakteristisch die Ausschläge sind. Die Zählungen können in jedem Augenblick ohne zeitraubende Vorbereitungen (Dunkeladaption u. dgl.) begonnen und ohne störende Ermüdung über Stunden erstreckt werden. Der Bereich der Teilchendichte, in welchem Zählungen möglich sind, geht nach beiden Seiten weit über denjenigen der Szintillationsmethode hinaus, er erstreckt sich von rund 1 bis 100

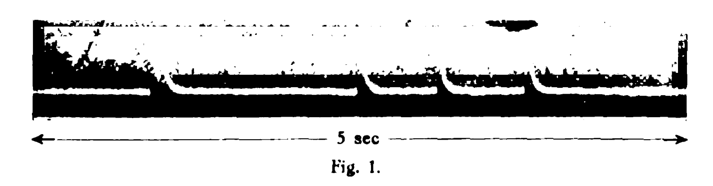


Fig. 1.

Teilchen pro Minute, bei Registrierung noch wesentlich weiter. Die zählende Fläche kann durch passende Dimensionierung des Zählers sehr groß gemacht werden, wozu bei der Szintillationsmethode komplizierte und kostspielige optische Einrichtungen erforderlich sind. Dies alles wirkt dahin, daß man mit viel schwächeren α-Strahlenquellen auskommt als bei der Szintillationsmethode, so daß der Nachteil, daß starke Poloniumpräparate schwerer herzustellen sind als starke RaC- und ThC-Präparate, nicht allzusehr ins Gewicht fällt. Die folgenden Versuche wurden mit einer wirksamen Präparatstärke von nur etwa 0,025 mg Ra-Äquivalent ausgeführt.

Den Vorteilen des Spitzenzählers steht als einziger Nachteil seine hohe Empfindlichkeit für β- und γ-Strahlen gegenüber. Diese war es vermutlich, die von seiner Verwendung für den vorliegenden Zweck bisher abschreckte[1]). Es ist also erforderlich, sehr reine Poloniumpräparate zu

[1]) Zum Beispiel G. Ortner und G. Stetter, Phys. ZS. 28, 70. 1927. An dieser Stelle wird eine andere interessante Zählmethode für H-Strahlen vorgeschlagen, welche von etwaiger βγ-Strahlung weitgehend unabhängig machen soll, dafür aber

verwenden, um Komplikationen durch β- und γ-Strahlen zu vermeiden[1]). Unser Präparat wurde elektrolytisch aus einer Lösung von Radium D gewonnen, welches seinerseits aus einer Radiumlösung abgetrennt und durch wiederholtes Ausfällen mit Schwefelwasserstoff oder Ammoniak und anodische Abscheidung als Superoxyd von Radium gereinigt worden war. Kurz nach seiner Herstellung zeigte das Poloniumpräparat noch eine deutliche β-Strahlung (einige β-Teilchen auf 10^6 α-Teilchen), die nach Ausweis der Absorptionskurve von Radium E herrührte. Nach einigen Wochen war jedoch diese β-Strahlung auf einen unmerklichen Betrag abgeklungen, woraus hervorgeht, daß das Präparat frei von Radium und Radium D war.

Nun ist zwar am Polonium selbst eine schwache γ-Strahlung beobachtet worden[2]). Es war von vornherein schwer zu beurteilen, wieweit sich diese bei unseren Versuchen hätte bemerkbar machen müssen. Jedenfalls hat diese γ-Strahlung unsere Messungen nicht merklich beeinflußt, wie in Ziffer 5 des näheren gezeigt wird. Auch die von den α-Strahlen etwa erzeugten sekundären γ-Strahlen[2]) können wegen ihres außerordentlich geringen Durchdringungsvermögens außer Betracht bleiben.

2. Versuchsanordnung. Wegen der geringen Stärke des zur Verfügung stehenden Präparates konnten wir bisher nur nach der „direkten“ Methode arbeiten, d. h. eine für die α-Strahlen gerade noch undurchlässige Folie der zu untersuchenden Substanz wurde von einer Seite den α-Strahlen ausgesetzt, während auf der anderen Seite die erzeugten H-Teilchen gezählt und ihre Absorptionskurven aufgenommen wurden. Die Abstände zwischen Präparat, Folie und Zähler mußten dabei, wiederum aus Intensitätsgründen, möglichst klein gewählt werden. In der Fig. 2, welche die endgültige Versuchsanordnung darstellt, ist P das Präparat. Es bestand aus einem Platindraht von 5 mm Länge und 0,4 mm Durchmesser, auf welchem das Polonium niedergeschlagen war[3]). Die Stärke des Präparates wurde dadurch ermittelt, daß in einer Ent-

---

weitaus diffiziler ist als der Spitzenzähler. — Der erste Hinweis auf die Verwendbarkeit des Spitzenzählers für H-Teilchenzählung findet sich bei H. Rausch v. Traubenberg und K. Philipp, Verh. d. D. Phys. Ges. **2**, 58, 1921.

[1]) Anm. b. d. Korr.: Eine kürzlich erschienene Arbeit von A. Schmutzer (Phys. ZS. **28**, 245, 1927) zeigt zwar, daß selbst mit dem stark γ-strahlenden Ra C noch H-Zählungen mittels des Spitzenzählers ausgeführt werden können, doch beträgt in diesem Falle die γ-Strahlenkorrektion bereits rund das 40 fache des eigentlichen Effekts.

[2]) A. S. Russell und J. Chadwick, Phil. Mag. (6) **27**, 112, 1914.

[3]) Diese für den vorliegenden Zweck nicht sehr günstige Form des Präparats erklärt sich daraus, daß noch Versuche anderer Art damit gemacht werden sollten.

fernung von etwa 30 cm im Vakuum die Zahl der α-Teilchen bestimmt wurde, welche pro Zeiteinheit durch ein ausgemessenes Diaphragma von etwa 1 mm Durchmesser in einen Spitzenzähler eintraten. Das Präparat entsprach bei Beginn der eigentlichen Messungen 0,052 mg Ra, wovon nur die Hälfte zur Wirkung kam, da die andere Hälfte durch den Draht selbst abgeschirmt wurde. Das Präparat war auf einem Tischchen *T* aus dickem Kupferblech befestigt. Unmittelbar unter dem Präparat hatte das Tischchen ein rechteckiges Fenster *F* von 3 × 6 mm, welches mit der zu untersuchenden Substanzfolie *S* verschlossen wurde. Unter dem Tischchen stand der Zähler *Z*. Sein Gehäuse hatte 30 mm Durchmesser,

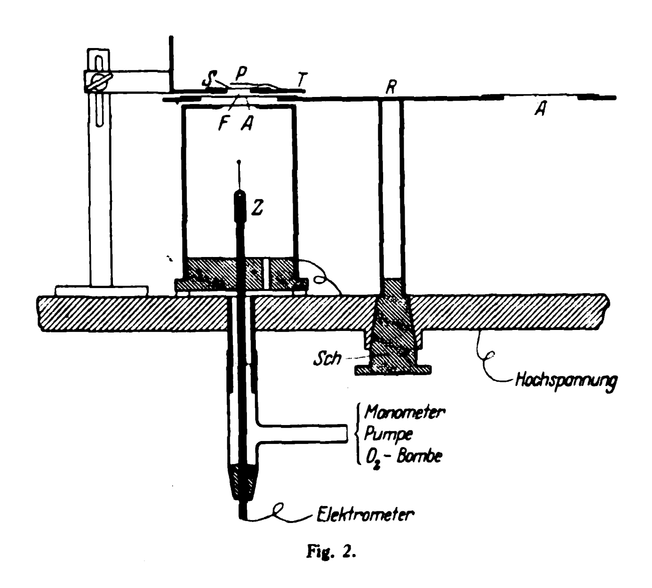


Fig. 2.

der Abstand der „Spitze“ (Platinkügelchen von etwa 0,1 mm Durchmesser) von der Stirnwand des Zählers betrug 15 mm. Die Stirnwand hatte eine runde Öffnung von 8 mm Durchmesser, welche mit Aluminiumfolie von 0,5 mm Luftäquivalent verschlossen war. Zwischen Tischchen und Zähler konnten Absorptionsfolien *A* aus Aluminium von abgestufter Dicke geschaltet werden; diese waren auf einem Rad *R* angeordnet, welches mittels eines Schliffes *Sch* betätigt werden konnte. Die ganze Vorrichtung konnte durch einen Glassturz gasdicht abgeschlossen werden. Der Glassturz einschließlich des Zählergehäuses wurde im allgemeinen mit Sauerstoff von Atmosphärendruck gefüllt. Die positive Spannung für das Zählergehäuse wurde einer Hochspannungs-Akkumulatorenbatterie entnommen, sie betrug etwa 1900 Volt, wenn der Zähler mit Luft,

2300 Volt, wenn er mit Sauerstoff gefüllt war. Diese Spannungen waren so bemessen, daß der Zähler etwa die maximalen Ausschlagszahlen ergab, ohne überlastet zu sein. Die Spitze war in der üblichen Weise über ein Fadenelektrometer und einen hohen Widerstand an Erde gelegt. Der Faden wurde projiziert und die Ausschläge von mindestens zwei Beobachtern gezählt.

3. Die Folien. Nach Möglichkeit wurde die zu untersuchende Substanz in Form einer zusammenhängenden Schicht von 4 bis 6 cm Luftäquivalent benutzt. Soweit die Substanz nicht schon als Folie oder dgl. vorlag, wurde die Schicht durch starkes Pressen der feingepulverten Substanz zwischen sorgfältig eben geschliffenen und polierten Stahlstempeln hergestellt. Als Unterlage diente Silberfolie von 1,1 cm Luftäquivalent[1]). In vielen Fällen erwies es sich jedoch als außerordentlich schwierig, auf diese Weise genügend lochfreie Folien herzustellen. Es ist ja zu bedenken, daß bei der geringen Ausbeute an H-Teilchen schon eine Durchlässigkeit von einigen α-Teilchen auf 10^7 die Folie unbrauchbar macht[2]). In solchen Fällen wurde auf eine Kupferfolie von 4 cm Luftäquivalent, welche sorgfältig auf Undurchlässigkeit für α-Strahlen geprüft war, eine Substanzschicht von 1 bis 2 cm Luftäquivalent durch Pressen, Aufschlämmen mit Alkohol oder dgl. aufgebracht. Vergleichszählungen zeigten, daß beide Arten von Folien dieselben Maximalreichweiten der H-Strahlen ergaben, obwohl die beiden Absorptionskurven sich in ihrem Verlauf etwas unterschieden. Im folgenden werden die beiden Arten von Folien einfach als „dicke“ und „dünne Schicht“ bezeichnet werden. Die Luftäquivalente der Folien wurden teils direkt mittels der α-Strahlung eines RaC-Präparates, teils durch Auswägen bestimmt.

Die Substanzen wurden durch längeres Erhitzen im Vakuum entgast, mit Ausnahme von Mg-Metall und Kupfer, welche durch das Erhitzen α-strahlendurchlässig wurden.

4. Gang der Versuche. Bei der Durchführung der Versuche erwies es sich als nötig, das größte Augenmerk auf die Gefahr einer radioaktiven Verseuchung der Apparatur zu richten. Besonders die Ränder

[1]) Für die Herstellung der Silberfolie haben wir Herrn Dr. C. Müller zu danken.

[2]) Um diese Schwierigkeit zu illustrieren, sei angeführt, daß eine an sich lochfreie Kupferfolie von 4 cm Luftäquivalent nach längerem Erhitzen auf 400 bis 500° im Vakuum stets deutlich für α-Teilchen durchlässig wurde. Die Erscheinung ist offenbar allein auf die Änderung des Kristallgefüges beim Erhitzen zurückzuführen.

des Fensters F und die Absorptionsfolien A mußten geschützt werden. Bisweilen genügte schon die kurze Zeit, während welcher beim Einsetzen einer neuen Substanz das Fenster offen blieb, um diese Teile merklich radioaktiv zu machen. Es wurden daher zwischen den einzelnen Zählungen stets Blindversuche gemacht, bei welchen ein dickes Kupferblech zwischen Präparat und Tischchen gebracht oder das Präparat ganz entfernt wurde. Verdächtige Apparatteile wurden sofort erneuert und die betreffenden Zählungen ausgeschieden.

Die einzige Korrektion, welche an den Zählresultaten anzubringen war, bezog sich auf die „spontanen" Ausschläge des Zählers; sie wurde mehrmals während einer Zählreihe bestimmt und betrug z. B. bei der Zählerspitze, mit welcher die überwiegende Mehrzahl der Versuche ausgeführt wurde, mit guter Konstanz 0,86 Ausschläge pro Minute.

Die Aufnahme einer Kurve erfolgte in der Weise, daß die auf dem Rade R befestigten Absorptionsfolien A nacheinander vor den Zähler gebracht und jedesmal die Zahl der Ausschläge über einige Minuten bestimmt wurde. Dieses Verfahren wurde mehrmals in beiden Richtungen wiederholt und schließlich die mittlere Häufigkeit der Ausschläge aufgetragen als Funktion des Luftäquivalentes der von den H-Strahlen durchsetzten Materie. Dieses Luftäquivalent wurde gerechnet von der Oberseite der Substanzschicht bis zur Unterseite der den Zähler abschließenden Folie. Daß die Strahlenteilchen nur außerordentlich wenig in den Zähler einzudringen brauchen, um Ausschläge hervorzurufen, ist mehrfach festgestellt worden[1]) und wurde auch hier wieder durch α-Strahlenversuche bestätigt.

5. Versuchsergebnisse. Eine Zählreihe mit einer Paraffinfolie ergab die in Fig. 3 eingetragene Kurve. Als Reichweite der aus Paraffin ausgelösten H-Teilchen findet man hieraus 15 cm. In diesem Falle muß die H-Reichweite proportional der α-Reichweite sein, da es sich um elastische Stöße zwischen α-Teilchen und praktisch freien Protonen handelt. Nun haben Rutherford und Chadwick für eine α-Reichweite von 7 cm eine H-Reichweite von 29 cm gefunden. Da unsere α-Reichweite abzüglich des 1 mm ausmachenden Abstandes zwischen Präparat und Substanz 3,8 cm betrug, so war eine H-Reichweite von 15,7 cm zu erwarten. Direkt gemessen haben Ortner und Stetter[2]) mit ungebremsten Poloniumstrahlen 15,4 cm.

---

[1]) Zum Beispiel W. Kutzner, ZS. f. Phys. **23**, 117, 1924.
[2]) a. a. O.

Für die eigentlichen Zertrümmerungsversuche diente als „Nullsubstanz“ Kupfer. Aus den früheren Untersuchungen über den Gegenstand geht nämlich hervor, daß Kupfer keine mit unserer Anordnung

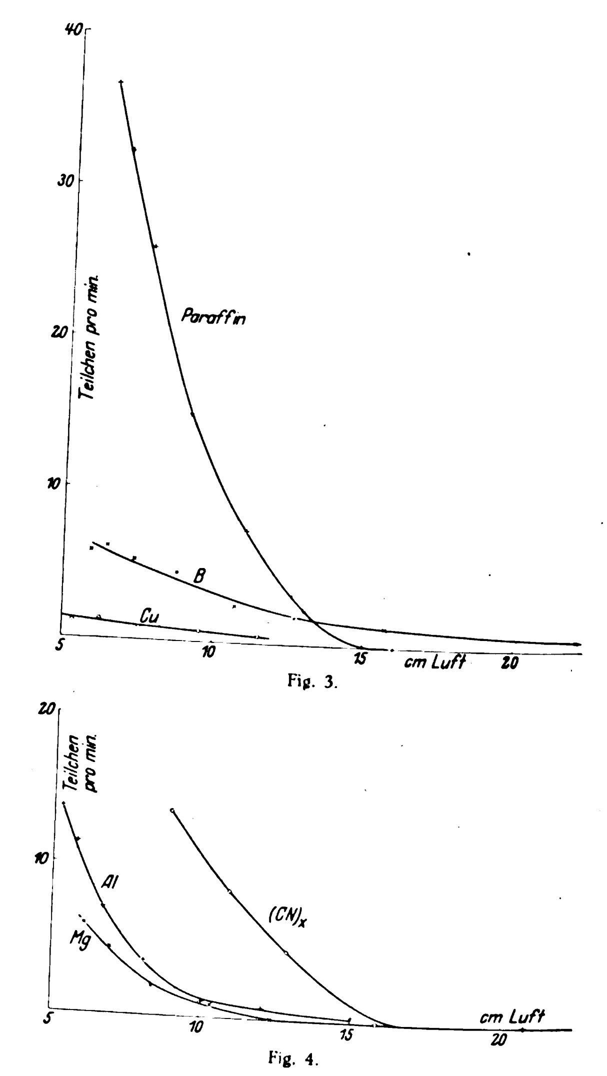


Fig. 3.

Fig. 4.

nachweisbaren H-Strahlen geben kann. In der Tat wurden mit einer Kupferfolie nur sehr geringe Ausschlagszahlen erhalten (siehe Fig. 3); diese kleine Restwirkung ist nach Analogie mit den früheren Szintillationsversuchen zurückzuführen auf H-Teilchen, welche in wasserstoffhaltigen

Verunreinigungen des Poloniumpräparates, möglicherweise auch der Kupferfolie, ihren Ursprung haben.

Aluminium und Magnesium wurden als Metallfolien untersucht und ergaben beide mit Sicherheit H-Teilchen [Fig. 4] [1]). Die Aluminiumkurve läuft sehr flach aus, so daß die Reichweite nur ungefähr zu 16 cm geschätzt werden konnte; es ist bemerkenswert, daß diese Schwierigkeit gerade beim Aluminium auch von Rutherford und Chadwick [2]) hervorgehoben wurde. Für Magnesium ergibt sich eine Reichweite von 13 cm. Da die Magnesiumfolie das Entgasen nicht vertrug — sie wurde beim Erhitzen löcherig —, so wurde zur Kontrolle auch geglühtes Magnesiumoxyd in dünner Schicht benutzt, mit demselben Ergebnis.

Stickstoff wurde als Paracyan $(CN)_x$ sowohl in dicker als in dünner Schicht untersucht. Stickstoff ergab bei weitem die größte Ausbeute an H-Teilchen; ihre Reichweite betrug 16 cm (Fig. 4). Die Stickstoffkurven wurden in Luft statt Sauerstoff aufgenommen.

Bor wurde als amorphes Pulver sowohl in dicker als in dünner Schicht untersucht, und zwar in zwei Proben verschiedenen Ursprungs, von denen die eine deutlich eine übergelagerte Stickstoffkurve ergab. Übereinstimmend zeigte sich, daß bei etwa 20 cm Luftäquivalent noch H-Teilchen nachweisbar waren. Die in Fig. 3 eingetragene Kurve wurde mit „Bor amorph“ von Kahlbaum erhalten. Sie verläuft so flach, daß eine bestimmte Reichweite der Atomtrümmer nicht angegeben werden kann.

Bei den übrigen untersuchten Substanzen konnten keine Anzeichen von Zertrümmerbarkeit gefunden werden; die Kurven unterschieden sich nicht merklich von der Kupferkurve. Diese Substanzen waren: Graphit [3]), Flußspat, Natriumcarbonat, Silicium (kristallisiert), roter Phosphor, Schwefel und Kaliumchlorid. Sie wurden mit Ausnahme von Graphit in dünner Schicht untersucht, Graphit und außerdem auch Phosphor in dicker Schicht.

---

[1]) Die Zertrümmerbarkeit von Al durch Poloniumstrahlen wurde zuert von E. A. W. Schmidt nachgewiesen (Verh. d. D. Phys. Ges. **7**, 32, 1926).

[2]) a. a. O. S. 814. — Anm. b. d. Korr.: Nach den neuesten Wiener Messungen soll im vorliegenden Falle ein sehr geringer Bruchteil der H-Teilchen sogar Reichweiten bis zu etwa 60 cm haben (R. Holoubek, ZS. f. Phys. **42**, 704, 1927; E. A. W. Schmidt, ebenda S. 721.

[3]) Graphit ergab bisweilen deutlich die Stickstoffkurve. Man gewann den Eindruck, als ob er unter dem Einfluß der intensiven α-Bestrahlung besonders leicht Stickstoff aufnahm („aktiver“ Stickstoff?). Die niedrigsten Kurvenpunkte ergab ein Graphitpulver, welches mit einer äußerst dünnen Lösung von Wachs in Benzol getränkt, dann getrocknet und gepreßt worden war.

Der Umstand, daß Graphit in dicker Schicht nur den kleinen Nulleffekt ergab, ist beweisend dafür, daß die γ-Strahlung des Poloniums die Messungen nicht merklich beeinflußt haben kann. Da nämlich mit wachsender Ordnungszahl die Absorption dieser γ-Strahlen außerordentlich viel rascher zunimmt als die der α-Strahlen, so hätten sich bei gleicher α-Bremswirkung der Schichten die γ-Strahlen am deutlichsten bei den leichtesten Elementen zeigen müssen. Außerdem aber machte es auch keinen merklichen Unterschied, ob die Unterlage der Graphitschicht aus einer Aluminiumfolie von 0,5 cm oder einer Silberfolie von 1,1 cm Luftäquivalent bestand, obwohl die Aluminiumfolie 83 %, die Silberfolie dagegen nur schätzungsweise 2 % der etwa vorhandenen γ-Strahlung des Poloniums durchlassen konnte; bei Berechnung dieser Zahlen ist der Absorptionskoeffizient der γ-Strahlen $(\mu/\varrho)_{\mathrm{Al}} = 215$ angenommen[1]) und das Absorptionsgesetz für Röntgenstrahlen zugrunde gelegt worden. Hieraus geht hervor, daß schon mit der Al-Unterlage, und a fortiori mit der Ag-Unterlage keine γ-Strahlen wirksam gewesen sein können. Für die übrigen Substanzen wurde stets Silber als Unterlage benutzt.

Über die Ausbeuten an Atomtrümmern läßt sich schon wegen der unübersichtlichen geometrischen Bedingungen nichts Quantitatives aussagen. Jedenfalls sind sie von der Größenordnung der bisher gefundenen Werte, ohne daß es möglich wäre, zwischen den in Cambridge beobachteten und den beträchtlich höheren Wiener Zahlen zu entscheiden. Von den Verhältnissen der Ausbeuten bei den verschiedenen Elementen geben die Figuren 3 und 4 ein ungefähres Bild; die hier eingetragenen Kurven sind sämtlich mit dicken Schichten aufgenommen und auf dieselbe Stärke des Poloniumpräparates umgerechnet worden.

6. Diskussion der Ergebnisse. Die untersuchten Substanzen umfassen alle Elemente von Bor bis Calcium mit Ausnahme von Neon und Argon. Von diesen zeigten sich nur folgende vier mit Sicherheit durch α-Strahlen von 3,8 cm Reichweite zertrümmerbar: Bor, Stickstoff, Magnesium, Aluminium. Bei den übrigen ist, sofern sie überhaupt H-Teilchen von mehr als 7 cm Reichweite aussenden, deren Zahl wesentlich kleiner als bei den vier genannten.

In den vier Fällen von Zertrümmerbarkeit ist die maximale Reichweite der H-Teilchen weit kleiner als bei den Versuchen mit den schnelleren α-Strahlen des RaC, wie es auch zu erwarten ist. Von besonderem Interesse ist der Vergleich mit den Messungen, die Rutherford und

[1]) A. S. Russell und J. Chadwick, a. a. O.



Chadwick[1]) an Aluminium und Stickstoff über einen größeren Bereich von α-Reichweiten ausgeführt haben. In der folgenden Tabelle sind die bisher gemessenen H-Reichweiten für diese beiden Elemente, wie sie aus den Kurven zu entnehmen sind, zusammengestellt. Berücksichtigt

α-Reichweite in cm	H-Reichweite in cm		Beobachter
	N	Al	
8,6	52	> 100	R. u. Ch.
7,0	40	90	R. u. Ch.
6,0	34	70	R. u. Ch.
4,9	27	33	R. u. Ch.
3,8	16	16	B. u. F.

man, daß, besonders beim Aluminium, die Reichweiten sich noch nicht mit großer Genauigkeit ermitteln ließen, so schließen sich unsere Werte denen von Rutherford und Chadwick in befriedigender Weise an.

Die Untersuchung soll mit einem stärkeren Poloniumpräparat fortgesetzt werden.

Charlottenburg, April 1927.

---

[1]) E. Rutherford und J. Chadwick, a. a. O.

Die Wärmeleitfähigkeit der Retortenkohle.

Von **Ragnar Holm** in Örebro (Schweden).

Mit 2 Abbildungen. (Eingegangen am 21. April 1927.)

Mittels der Methode des stromdurchflossenen Stabes von Kohlrausch wurde die Wärmeleitfähigkeit k von Kunstkohle, Marke A homogen, von Gebr. Siemens & Co. bestimmt zu $k = 0{,}039 \pm 0{,}002$ Watt . cm^{-1} . $Grad^{-1}$ $= 0{,}0093 \pm 0{,}0005$ cal . cm^{-1} . sec^{-1} . $Grad^{-1}$.

§ 1. Einleitung. In den Tabellen von Landolt-Börnstein-Roth-Scheel, 5. Aufl., 1923, wird nur eine Bestimmung der Wärmeleitfähigkeit, k, der Retortenkohle angeführt, nämlich diejenige von R. Weber[1]) vom Jahre 1895. Weber gibt an:

$$k = 0{,}0103 \text{ cal} . \text{cm}^{-1} . \text{sec}^{-1} . \text{Grad}^{-1} = 0{,}0431 \text{ Watt cm}^{-1} . \text{Grad}^{-1}.$$

Vor einigen Jahren bestimmte ich[2]) k zwecks einer Untersuchung über Kontaktwiderstände für gewisse Mikrophonkohlesorten zu

$$k = 0{,}041 \text{ Watt} . \text{cm}^{-1} . \text{Grad}^{-1}.$$

Die Messung geschah mittels der F. Kohlrauschschen Methode des stromdurchflossenen Stabes[3]). Die Resultate mußten indessen wegen eines recht bedeutenden seitlichen Wärmeverlustes korrigiert werden, wodurch die Ergebnisse ungenau wurden. Neulich wiederholte ich die Messungen mit derart verbesserter Methode, daß die seitliche Wärmeabfuhr ganz vernachlässigt werden konnte. Über diese letzten Messungen werde ich hier berichten, da sie für Tabellenwerke von Interesse sein könnten.

Alle Messungen geschahen an zylindrischen Stäben von der sehr reinen, käuflichen Kunstkohle: Kohle Marke A homogen von Gebr. Siemens & Co., Berlin-Lichtenberg.

Das Resultat lautet: Die Wärmeleitfähigkeit k der betreffenden Kohle im Temperaturgebiet 25 bis 45° C ist

$$k = 0{,}039 \pm 0{,}002,$$

wo die angegebene Unsicherheit sowohl die Versuchsfehler wie die Ungleichmäßigkeit der Kohleproben umfaßt.

---

1) Auf folgende Literaturstelle wird dort hingewiesen: R. Weber, Ann. sc. phys. **33**, 590, 1895. Ich habe allerdings an dieser Stelle den betreffenden Versuch nicht beschrieben gefunden.

2) R. Holm, ZS. f. techn. Phys. **3**, 321, Tafel 5a, 1922.

3) Siehe Kohlrausch, Prakt. Phys., 14. Aufl., 1921, S. 211 bzw. S. 201.



§ 2. Theorie der Methode. Die Fig. 1 stellt unter anderem einen Stab aus dem untersuchten Material dar. An seinen Enden A und B hat er Stromzuleitungen und Wärmeabfuhr. Sonst ist er elektrisch isoliert, möge aber etwas Wärme an die Umgebung verlieren. Wir rechnen so, als ob alle Äquipotential- und Isothermenflächen im Stabe zwischen den Punkten 1 und 5 senkrecht zur Stabachse lägen. Es bedeute:

u die Temperatur in °C eines Aufpunktes;

Die Punkte 1, 2, 3, 4, 5 in der Figur äquidistant und symmetrisch gelegene enge Löcher, in welchen Thermoelemente stecken.

u_0 die (angenommen) gleiche Temperatur in den Löchern 1 und 5;

u_a die Außentemperatur;

u_1 die (angenommen) gleiche Temperatur in den Löchern 2 und 4;

u_m die Temperatur des mittleren Loches 3, die höchste Temperatur des Stabes;

r den Radius des Stabes;

q den Querschnitt des Stabes;

k Wärmeleitfähigkeit des Stabmaterials, Watt . cm^{-1} . Grad^{-1};

λ elektrische Leitfähigkeit des Stabes, Ohm^{-1} . cm^{-1};

h äußere Wärmeleitfähigkeit; es wird angenommen, daß die experimentelle Anordnung den folgenden Ansatz rechtfertigt: $h(u - u_a)$ ist gleich der Wärmemenge pro Sekunde (Watt), welche bei der Temperaturdifferenz $u - u_a$ durch das Quadratzentimeter der Staboberfläche tritt;

x Abstand in Zentimetern vom Punkte 3, in der Richtung nach B gerechnet;

l Abstand zwischen den Punkten 1 und 3 bzw. 3 und 5;

J Stromstärke im Stabe in Ampere.

Dann gilt

$$\frac{d^2 u}{d x^2} - \frac{2 h}{\lambda r}(u - u_a) + \frac{J^2}{q^2 \lambda k} = 0$$

oder

$$\frac{d^2 u}{d x^2} - a^2 (u - u_a) + b = 0, \qquad (1)$$

wenn

$$a^2 = \frac{2 h}{\lambda r} \quad \text{und} \quad b = \frac{J^2}{q^2 \lambda k}$$

nebst Randbedingungen:

$$\frac{d u}{d x} = 0 \quad \text{für} \quad x = 0,$$

$$u = u_0 \quad \text{„} \quad x = l.$$

Die Gleichung (1) ist einfach herzuleiten und ist mit der Gleichung (9), S. 284 in der grundlegenden Abhandlung von Jaeger und Diesselhorst identisch[1]).

Die betreffende Lösung der Gleichung (1) lautet:

$$u - u_0 = \left\{\frac{b}{a^2} - (u_0 - u_a)\right\}\left[1 - \frac{\operatorname{Cof} a x}{\operatorname{Cof} a l}\right] \tag{2}$$

oder in begrenzter Entwicklung nach Potenzen von a

$$u - u_0 = \frac{b}{2}(l^2 - x^2) - a^2\left\{\frac{1}{2}(u_0 - u_a)(l^2 - x^2) + b\left(\frac{5}{24}l^4 + \frac{x^4}{6} - \frac{x^2 l^2}{4}\right)\right\}. \tag{3}$$

Wenn das a^2-Glied, welches mit h klein wird, ganz vernachlässigt werden kann, so wird

$$u - u_0 = \frac{b}{2}(l^2 - x^2), \tag{4}$$

also

$$(u_m - u_0) = \frac{b l^2}{2} = \frac{J^2 l^2}{2 q^2 \lambda k} \tag{5}$$

und

$$(u_m - u_0) = \frac{4}{3}(u_1 - u_0) = 1{,}333\,(u_1 - u_0). \tag{6}$$

Aus (4) folgt:

$$k = \frac{J^2 l^2}{2 q^2 \lambda (u_m - u_0)}. \tag{7}$$

Das a^2-Glied in (3) wirkt so, daß $\frac{u_m - u_0}{u_1 - u_0}$ kleiner als 1,333 wird.

Bei den Beobachtungen war grob annähernd $u_0 - u_a = {}^1/_8\,(u_m - u_0)$. Nach Substitution in (3) bekommt man für $x = 0$

$$u_m - u_0 = \frac{b}{2} l^2 - a^2 (u_m - u_0)\frac{7}{12} l^2$$

oder annähernd

$$u_m - u_0 = \frac{b}{2} l^2 \left(l - a^2 \frac{7}{12} l^2\right). \tag{8}$$

Wenn l auf die Hälfte vermindert wird, so vermindert sich das a^2-Glied in der Klammer auf den vierten Teil. Wird nun ohne Rücksicht auf a nach (7) gerechnet, so erhält man bei Verkleinerung von l

[1]) W. Jaeger und H. Diesselhorst, Wiss. Abh. d. Phys.-Techn. Reichsanstalt III, 269, 1900.

einen um so kleineren k-Wert, je größer a^2 ist. Es gilt also, anders ausgedrückt, der

Satz k: Wenn das a^2-Glied in (3) eine Rolle spielt, so wird der nach (7) berechnete k-Wert kleiner ausfallen, je kleiner l ist.

Dieser Satz gibt eine empfindliche Methode, um die Berechtigung der Vernachlässigung von a^2 zu prüfen (vgl. § 4).

§ 3. **Die Meßmethode.** Die Kohlestäbe wurden mit drei oder fünf äquidistanten Löchern (1, 3, 5 bzw. 1, 2, 3, 4, 5; Lochweite 0,6 bis 0,7 mm; Lochabstand etwa 1 cm) versehen. In die Löcher wurden Lötstellen von Kupfer-Konstantan-Thermoelementen mit weißem Siegellack eingekittet. Damit die Drähte möglichst wenig durch Wärmeleitung störten, wurden sie sehr dünn gewählt, und zwar Cu von 0,05 mm und Konstantan von 0,1 mm Stärke. Die Kohlestäbe waren an ihren Enden verkupfert.

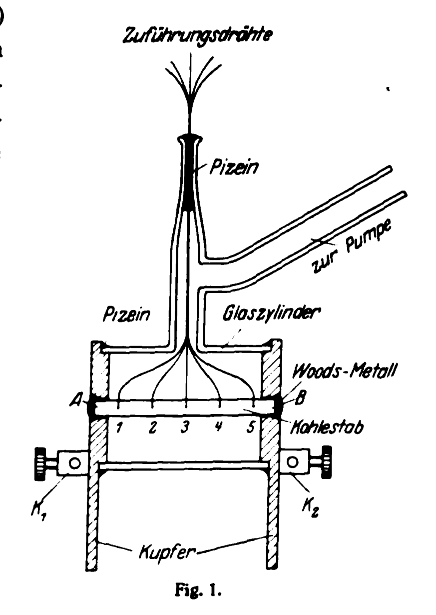


Fig. 1.

Der zu untersuchende Kohlestab wurde, wie die Figur 1 zeigt, in der Achse eines mit angekitteten Kupferdeckeln geschlossenen Glaszylinders befestigt, und zwar so, daß er an den Deckeln mit Woods Metall angelötet wurde. Um den Stab herum, den Zylinder füllend, lag Kieselgur. Die Zuführungsdrähte der Thermoelemente waren durch eine luftdichte Kittung eingeführt.

Die beiden Kupferdeckel trugen Klemmen für die Stromzufuhr und waren nach einer Seite verlängert. Diese Verlängerungen standen während der Messung in je einer Wasserwanne von Zimmertemperatur.

Der Glaszylinder war bei der Messung mit einer dauernd arbeitenden Pumpe auf etwas weniger als 0,01 mm Hg evakuiert.

Die seitliche Wärmeabfuhr durch die evakuierte Kieselgur war zu vernachlässigen (vgl. § 1 und § 4).

Die vorzügliche Wärmeisolation durch die Kieselgur wurde gewonnen, indem der Zylinder bis weniger als 0,01 mm Hg evakuiert wurde, wo die freie Weglänge der Luft (etwa 5 mm) groß gegen die Poren in der Kieselgur wurde.

Die Thermoelemente wurden mittels eines Siemensschen Drehspulgalvanometers abgelesen. Skalenabstand etwa 2,5 m.

Die Vergleichslötstellen der Thermoelemente wurden dadurch auf Zimmertemperatur gehalten, daß das sie umschließende Glasrohr in einem Gefäß mit Wasser bei Zimmertemperatur stand. Es kam auf relative Temperaturen an, so daß die Zimmertemperatur nicht genau bekannt zu sein brauchte.

Die Eichung der Thermoelemente geschah zwischen 0° C und drei anderen Temperaturen, nämlich der Zimmertemperatur (einer Wassermenge), der Temperatur 32,38° der Kristallwasserveränderung von Na_2SO_4 und der Siedetemperatur des Wassers. Wenn α den Ausschlag und u die Temperatur in °C bedeuten, so läßt sich u ausdrücken durch

$$u = A\alpha - B\alpha^2. \tag{9}$$

A variierte für verschiedene Thermoelemente zwischen 1,645 und 1,66. Als B konnte immer gesetzt werden $B = 0{,}00198$. Beispiele der Genauigkeit gibt die folgende Tabelle:

α	9,31	20,12	65,88
$1{,}65 - 0{,}00198\,\alpha^2$ . .	15,2	32,4	100,1
u gemessen	15,30	32,38	99,95
α	10,15	19,97	64,85
$1{,}661\,\alpha - 0{,}00198\,\alpha^2$.	17,29	32,38	99,54
u gemessen	17,38	32,38	99,9

Die Gleichung (9) gilt nur, wenn von 0° C aus gemessen wird. Tatsächlich wurde an den Kohlestäben von der Zimmertemperatur u_a aus gemessen. Um in das richtig gekrümmte Gebiet der Eichkurve zu geraten, wurde immer so gerechnet, als ob $u_a = 16{,}3°$ gewesen wäre. Nun entspricht 16,3° einem $\alpha = 10$. Es wurde also, wenn der beobachtete Ausschlag β war, gesetzt[1]):

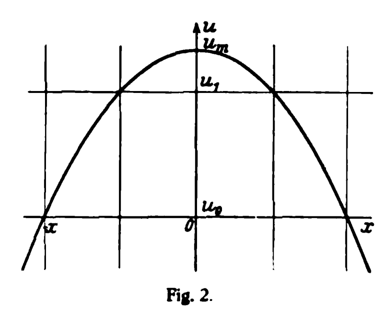


Fig. 2.

$$u = A(10 + \beta) - B(10 + \beta)^2. \tag{10}$$

Die Stromstärke wurde durch zwei in Reihe geschaltete Präzisionsamperemeter von Siemens & Halske, deren korrigierte Angaben um weniger als 0,0005 Å differierten, bestimmt.

---

[1]) Diese Art zu rechnen setzt eigentlich voraus, daß α bzw. β proportional der Thermokraft sind, was hier mit genügender Genauigkeit zutrifft.

In einem Falle waren die Löcher nicht ganz äquidistant. Dann wurde auf äquidistante Löcher reduziert, indem der Einfluß einer Lochverschiebung nach einer solchen Kurve wie die der Fig. 2 berechnet wurde. Diese Figur zeigt die Temperaturverteilung laut der Formel (4). Auch im Falle ungleicher u_1 und u_2 wurde u_m wegen der Unsymmetrie der u-Verteilung im Verhältnis zu den Löchern mit Hilfe der genannten Kurve korrigiert. Diese letztgenannten Korrektionen waren sehr unbedeutend. Sie betrugen höchstens $0{,}05^0$, wie aus der Tabelle 1 des folgenden Paragraphen hervorgeht.

§ 4. Resultate. Die Tabelle 1 gibt die Ablesungen β, die direkt entsprechenden Temperaturen u_{direkt} und die auf äquidistante Löcher und

Tabelle 1.

Beob.-Reihe Nr.	J Amp.		Ausschläge und Temperaturen der Löcher				
			1	2	3	4	5
1	1,000	β	9,33		20,48		8,88
		u_{direkt}	31,17		48,46		30,55
		u	30,86		48,46		30,86
2	1,000	β	5,05	15,65	18,69	14,71	4,92
		u_{direkt}	24,38	41,00	45,70	39,54	24,17
		u	24,28	40,27	45,70	40.27	24,28
3	1,000	β	5,50	15,36	18,40	14,60	4,85
		u_{direkt}	25,17	40,77	45,47	39,52	23,17
		u	24,17	40,14	45,47	40,14	24,17
4	1,000	β	4,60		8,92		5,08
		u_{direkt}	23,64		30,44		24,38
		u	24,01		30,47		24,01
5	1.500	β	11,51	34,93	41,37	33,61	11,49
		u_{direkt}	34,59	70,2	79,7	68,35	34,50
		u	34,55	69,28	79,7	69,28	34,55
6	1,500	β	10,67		20,32		11,63
		u_{direkt}	33,16		48,08		34.67
		u	33,93		48,13		33,93
7	1,000	β	1,75	7,06	8,53	6,70	1,50
		u_{direkt}	19,18	27,63	30,00	27,05	18,79
		u	18,99	27,34	30,00	27,34	18,99

zu diesen symmetrische Temperaturverteilung reduzierten Temperaturen u. In einer u-Reihe steht also in der Kolonne des Thermoelements 3 die Temperatur u_m, in den Kolonnen der Elemente 2 und 4 die Temperatur u_1 und in den Kolonnen der Elemente 1 und 5 die Temperatur u_0. Für jede

Beobachtungsreihe wurde der betreffende Kohlestab mit neuen Thermo elementen ausgerüstet. Nur die Beobachtungsreihen 3 und 7 wurden mit denselben Thermoelementen aufgenommen.

Die Tabelle 2 dürfte keine besonderen Erklärungen erfordern.

Tabelle 2.

Beob.-Nr.	Stab Nr.	J	l	$u_m - u_0$	$u_1 - u_0$	k	$\frac{u_m - u_0}{u_1 - u_0}$	Bemerkungen
1	1	1,000	1,985	17,60		0,0387		
2	2	1,000	2,225	21,42	15,99	0,0399	1,340	
3	2	1,000	2,225	21,30	15,97	0,0401	1,333	
4	3	1,000	1,20	6,46		0,0385		
5	2	1,500	2,225	45,15	34,73	0,0419	1,30	
6	3	1,500	1,20	14,20		0,0390		
7	2	1,000	2,225	11,01	8,35	0,0770	1,32	ohne Vakuum

Die für die Tabellen 1 und 2 benutzten Stäbe hatten alle den mittleren Durchmesser 0,503 cm. Der spezifische Widerstand des Materials wurde an vorhandenen gleich langen aber dünneren (Durchmesser 0,145 cm) Stäben gemessen, welche eine genauere Bestimmung von ϱ gestatteten. Bei der Messung wurde etwa 0,5 Amp. durch den Stab geschickt, während die Spannung zwischen zwei Kneifkontakten am Stabe bestimmt wurde. Die Lage der Kneifkontakte konnte auf 0,2 mm genau bestimmt werden. Verschiedene ϱ-Bestimmungen am selben Stab differierten um weniger als 0,5 %. Die Streuung der hier angegebenen ϱ-Werte beruht also auf Materialunterschieden. Sieben Probestäbe ergaben[1]:

$$\varrho \cdot 10^4 = 70,0;\; 68,4;\; 69,6;\; 66,9;\; 70,2;\; 66,7;\; 67,4.$$

Das Mittel $68,5 \pm 1,8$ entspricht

$$\lambda = 145 \pm 4;$$

hiermit wurde für die Tabelle 2 gerechnet.

Die Beobachtungen 1, 2, 3, 4, 6 der Tabelle 2 geben im Mittel

$$k = 0,039.$$

Inwiefern die Abweichungen der einzelnen Werte vom Mittel auf Verschiedenheiten der Stäbe oder auf Schwächen der Meßmethode beruhen, kann auf Grund meines Beobachtungsmaterials nicht entschieden werden. Es sind Fehler schon dadurch zu erwarten, daß die Bohrlöcher keine genauen Lagen der Thermoelemente definieren (um nicht von der Störung

[1]) Die Firma Gebr. Siemens & Co. gibt selbst an, daß $\varrho \cdot 10^4$ zwischen 70 und 80 liegt.

des Stromes durch die Löcher zu reden). Der betreffende Fehler dürfte durch das Austauschen der Thermoelemente und Mitteln eliminiert worden sein.

Ein Kriterium für die gelungene Beseitigung des störenden seitlichen Wärmeabflusses gibt der Satz k in § 2. Die mit dem kurzen Stab 3 erhaltenen k-Werte weichen weniger vom k des Stabes 1 ab, als letzteres vom k des Stabes 2. Daraus schließen wir, auf den Satz k gestützt, daß die seitliche Wärmeabfuhr überhaupt weniger als die Materialunterschiede der Stäbe auf die k-Werte eingewirkt hat.

Auch die folgende Überlegung beweist, daß die Benutzung der Formel (7) (ohne a^2) berechtigt gewesen ist. Bei der Beobachtung 7, ohne Vakuum, war die seitliche Wärmeleitung wirksam, obwohl die Kieselgur auch bei Atmosphärendruck die Wärme schlecht leitet. Die Folge ist eine Verdoppelung des nach der Beobachtung 7 berechneten k-Wertes. Man sieht daraus, wie sehr störend die seitliche Wärmeabfuhr ist, sobald sie überhaupt praktisch vorhanden ist. Die tatsächliche Reproduzierbarkeit der k-Werte beweist also, daß der einzige mit Wahrscheinlichkeit reproduzierbare h-Wert, nämlich $h = 0$, auch praktisch vorhanden war.

Etwas aus der Reihe fällt das k der Beobachtung 5. Bei dessen Berechnung wurde der Temperatureinfluß auf λ mit dem Faktor $1{,}0165^{-1}$ gegenüber dem λ der Beobachtungen 2 und 3 berücksichtigt. Ich glaube kaum, daß das Verhältnis

$$\frac{k_5}{k_3} = \frac{419}{399} = 1{,}05$$

als ein Temperaturbinom von der Art

$$1 + \mu \Delta u = 1 + 29\,\mu,$$

wo $\mu = 0{,}000\,18$ den Temperaturkoeffizienten des k bezeichnen würde, zu deuten ist. Die Unsicherheit der Messung Nr. 5 scheint mir zu groß zu sein, um die Bestimmung von μ zu ermöglichen.

Die größte Abweichung eines für das Mittel gebrauchten k-Wertes vom Mittel ist 0,0008, d. h. eine prozentische Abweichung von $\frac{800}{390} = 2{,}1\,\%$. Die entsprechende Abweichung für λ beträgt 2,6 %. Demnach dürften die äußersten Abweichungen in den Materialeigenschaften und auch die Meßfehler durch folgende Angabe bestimmt werden:

$$k = 0{,}039 \pm 0{,}002 \text{ Watt} \cdot \text{cm}^{-1} \cdot \text{Grad}^{-1}.$$

(Mitteilung aus dem physikalischen Laboratorium der Einsteinstiftung.)

Eine Bemerkung über das Na-Molekülspektrum.

Von **Hermann Schüler** in Potsdam.

Mit 3 Abbildungen. (Eingegangen am 23. April 1927.)

Es wird eine Deutung der gelbroten Bandenserie des Na gegeben, die bei Glimmentladungen im Na-Dampf beobachtet wird. Danach ist sie aufzufassen: 1. als Resonanzserie des Na_2, bei der die Einstrahlung nicht von außerhalb, sondern durch das Licht der Na-D-Linien der Lichtquelle selbst erfolgt; 2. als eine Serie, ähnlich der ultravioletten Lyman-Wittmerschen H_2-Serie, nur daß die Anregungsenergie der Wasserstoffbanden dem ersten Anregungszustand des A entnommen wird, während beim Na die Anregung nicht durch ein fremdes Element, sondern durch Na selbst erfolgt. Die Energie der niedrigsten Anregungsstufen $2s - 2p_i$ (D-Linien) wird durch Stöße zweiter Art dem Molekül übertragen.

Jeder Zustand eines Atoms ist durch Angabe eines Termwertes eindeutig festgelegt; der Termwert charakterisiert einen bestimmten Elektronenzustand. Beim Molekül wird jeder dieser Termwerte durch die Möglichkeit von Oszillations- und Rotationsbewegungen unterteilt. Von einer Betrachtung der Rotationsbewegungen sei hier abgesehen. Die Energiedifferenz zwischen zwei Rotationszuständen ist für gewöhnlich sehr klein. Die Oszillationssprünge weisen größere Energiedifferenzen auf, bewirken also eine gröbere Unterteilung des Termwertes, der den Elektronenzustand der Molekel charakterisiert; diese sollen hier berücksichtigt werden.

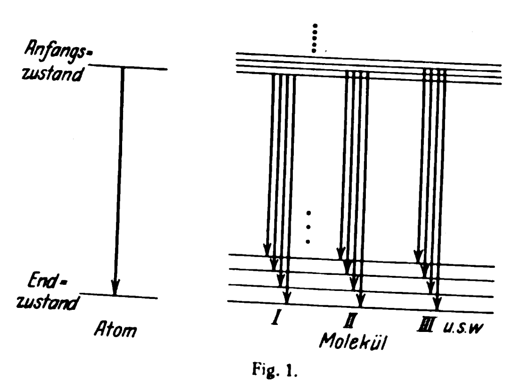


Fig. 1.

Fig. 1 zeigt, wie aus einer einzigen Übergangsmöglichkeit beim Atom ganze Folgen von Übergangsmöglichkeiten beim Molekül geworden sind. Jede solcher Übergangsmöglichkeiten ist nun nicht dargestellt durch eine einfache Linie, sondern wegen der Rotationsbewegung des Moleküls durch eine Bande. Aus der einen Linie beim Atom sind beim Molekül zahlreiche Bandenserien geworden (*I, II, III* usw.). Wie viele von diesen möglichen Serien nun in der Emission realisiert werden, und wie vollständig sie realisiert werden, das hängt ganz vom Bau des

Moleküls und den gegebenen Anregungsbedingungen ab. Häufig wird das emittierte Bandenspektrum keine ganz offensichtlichen Gesetzmäßigkeiten aufweisen und keine einfache Bestimmung der Oszillationsschwingungen in den verschiedenen Elektronenzuständen zulassen. Solche Bandensysteme erhält man gewöhnlich in den selbständigen Glimmentladungen, wo Elektronengeschwindigkeiten jeder Art und damit Anregungsmöglichkeiten jeder Art vorhanden sind, so daß also alle möglichen Oszillationsschwingungen des Anfangszustandes (Fig. 1) erzeugt werden. Wesentlich einfachere Verhältnisse bekommt man, wenn man nach Wood[1]) durch Einstrahlung mit monochromatischem Lichte nur eine bestimmte Oszillationsschwingung des Anfangszustandes anregt; die so erhaltenen Bandenserien (Resonanzserien) zeigen besonders einfache Gesetzmäßigkeiten.

Tabelle 1.

Ordnungszahl	λ	ν_{Vac}	$\Delta\nu$	Mittelwert $\Delta\nu$
— 3	5942	16 825		
			157	
— 2	5998	16 668		
			135	
— 1	6047	16 533		
			150	
0	**6102**	16 383		
			148	
+ 1	6158	16 235		$\Delta\nu = 149{,}4$
			157	
+ 2	6218	16 078		
			151	
+ 3	6277	15 927		
			154	
+ 4	6338	15 773		
			143	
+ 5	6396	15 630		

Tabelle 1 gibt die Werte einer Resonanzserie vom Na bei Einstrahlung durch Li-Licht 6102 nach Wood wieder. Der Frequenzabstand der einzelnen Banden $\Delta\nu \sim 149$ ist nach den obigen Erörterungen identisch mit der Energiedifferenz zwischen den einzelnen Oszillationsschwingungen im unangeregten Elektronenzustand der Na-Molekel. Eine zweite Methode, derartige Serien zu erzeugen, stammt von Lyman[2]), der sie bei der Erzeugung der ultravioletten Lyman-Wittmerschen H_2-Bandenserie angewandt hat. Einer Glimmentladung von A werden geringe Mengen von H_2 zugesetzt, die Energie in dem ersten Anregungszustand des A wird durch Stöße zweiter Art der H_2-Molekel übertragen; dadurch wird in der Glimmentladung eine bestimmte

[1]) In bezug auf genaue Literaturangaben sei auf die Arbeit von P. Pringsheim (ZS. f. Phys. **38**, 161, 1926) hingewiesen.

[2]) Th. Lyman, Spectroscopy of the extreme Ultra-violet, S. 74 und Wittmer, Phys. Rev. **28**, 1223, 1926.

Oszillationsschwingung eines höheren Elektronenzustandes der H_2-Molekel bevorzugt angeregt.

Die Übergänge von diesem Energieniveau zu den Oszillationsniveaus des Elektronengrundzustandes ergibt die erwähnte, besonders einfach gebaute H_2-Bandenserie.

Findet man nun in der Emission selbständiger Glimmentladungen bei irgendwelchen Molekülen besonders einfache Bandensysteme, so wird man im Hinblick auf die eben angestellten Betrachtungen auf spezielle Anregungsbedingungen schließen müssen.

Tabelle 2. Gelbrote Bandenserie des Na_2, beobachtet in der Glimmentladung von Wood und Galt[1]), bei chemischen Reaktionen von H. Bentler, Bogdamy und Polanyi[2]).

Ordnungszahl	λ	ν_{Vac}	$\Delta\nu$	Mittelwert $\Delta\nu$
+ 12	6565	15 228	117	
+ 11	6515	15 345	143	
+ 10	6455	15 488	162	
+ 9	6388	15 650	149	
+ 8	6328	15 799	130	
+ 7	6276	15 929	149	
+ 6	6218	16 078	141	
+ 5	6164	16 219	138	
+ 4	6112	16 357	159	$\Delta\nu = 146{,}2$
+ 3	6053	16 516	146	
+ 2	6000	16 662	152	
+ 1	5946	16 814	148	
+ 0	**5894**	16 962	148	
— 1	5843	17 110	150	
— 2	5792	17 260	145	
— 3	5744	17 405	134	
— 4	5700	17 539		

Im Emissionsspektrum des Na_2 existiert eine solche Bandenserie, wie Tabelle 2 erkennen läßt (s. auch Fig. 3 weiter unten). Der Mittelwert für den Abstand der einzelnen Banden voneinander $\Delta\nu \sim 146$ ist in Übereinstimmung mit dem Werte von $\Delta\nu$ aus den Resonanzserien von Wood (s. oben). Es liegt also eine Bandenserie mit einem bestimmten Anfangszustand vor. Die Frage, wodurch dieser Zustand so bevorzugt angeregt wird, läßt sich dahin beantworten, daß das Licht der Na-*D*-Linien oder die entsprechenden angeregten Atomzustände ($2\,p_i$) dafür verantwortlich zu

[1]) Astrophys. Journ. **33**, 72, 1911.
[2]) Naturwissenschaften **14**, 164, 1926.



machen sind. Diese Anschauung wird durch die Tatsache gestützt, daß das Intensitätsmaximum der Bandenserie unmittelbar bei den D-Linien liegt (Fig 3). In welchem Verhältnis nun diese beiden Ursachen, Strahlung und Stöße zweiter Art, bei der Molekülanregung beteiligt sind, das läßt sich fürs erste nicht entscheiden. Dadurch, daß das eigene Atom die Molekülanregung übernimmt, erhält man trotz der geringen Zahl von Na-Molekülen die Bandenserie mit großer Intensität, was sonst bei den Resonanzserien nicht der Fall ist; Fig. 2 stellt ein Spektrum nach fünf Minuten Belichtung dar. Da nun jede einzelne Bande dieser Serie einem Oszillationszustand der nicht angeregten Na-Molekel (nicht angeregt in bezug auf den Elektronenzustand) entspricht, so folgt aus dieser Bandenserie, daß

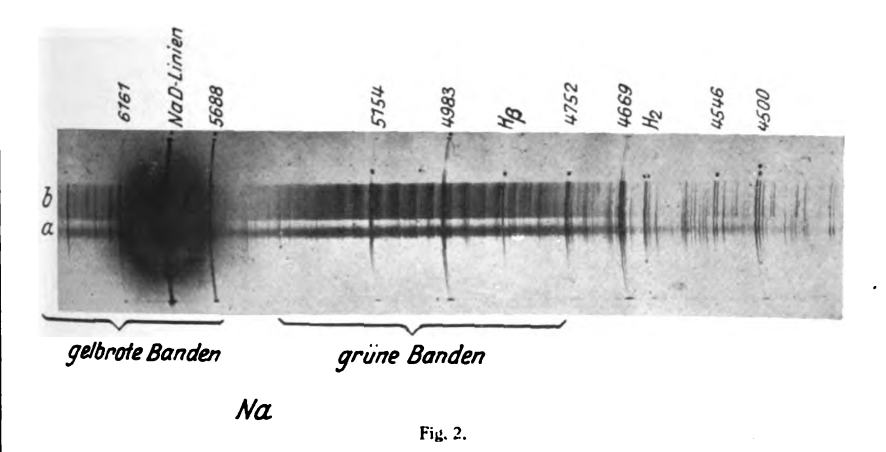


Fig. 2.

mindestens 17 solcher Zustände existieren, und daß die Energiedifferenz zwischen dem ersten und dem letzten 0,29 Volt beträgt. Nach der Auffassung von Franck ist die Energiedifferenz zwischen der ersten und der letzten überhaupt möglichen Oszillationsstufe kleiner oder gleich der Dissoziationsenergie des betreffenden Moleküls, d. h. die Na-Molekel muß eine Dissoziationsenergie haben, die sicher größer als 0,29 Volt ist. Da das $\Delta\nu$ der beiden äußersten Oszillationsstufen $\Delta\nu = 117$ bereits stark von dem Mittelwert 146 abweicht, so ist es wohl möglich, daß die wirkliche Dissoziationsenergie nicht weit über diesen Wert hinausgeht. Ist die oben gegebene Deutung der gelbroten Na_2-Bandenserie richtig, dann sollten die Übergänge zu den niedrigsten Oszillationsstufen auch in der Absorption nachweisbar sein; denn bei der Temperatur des Na-Dampfes von etwa 300^0 sind bei der Na-Molekel schon einige Oszillationsstufen angeregt, worauf auch die Resonanzserie in Tabelle 1 mit drei Anti-

Stokesschen Gliedern hinweist. Tatsächlich läßt in der Arbeit von Wood und Galt (l. c.) Fig. 6 deutlich die erwartete Absorption erkennen. Wood selbst beschreibt das Phänomen, gibt aber nicht die richtige Deutung dafür.

Zum Schluß sei noch auf eine Eigentümlichkeit im Verhalten des Na-Bandenspektrums in der Glimmentladung hingewiesen, die ihre zwanglose Erklärung durch die oben angestellte Betrachtung findet. Außer der rotgelben Bandenserie gibt es noch die grünen Banden. Da diese auch in Absorption beobachtet werden, so ist der Endzustand der Emission die unangeregte Molekel (unangeregt in bezug auf den Elektronenzustand) genau so wie bei der gelbroten Bandenserie; ihre An-

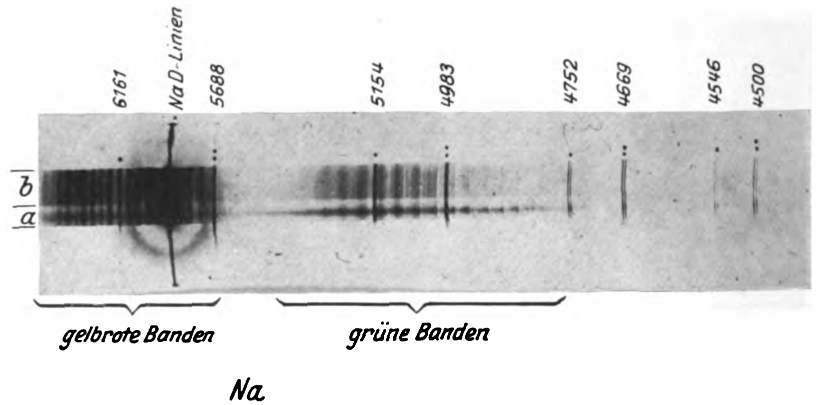


Fig. 3.

regungsenergien unterscheiden sich also, der Differenz Rot–Grün entsprechend, nur um wenige Zehntel Volt. Trotzdem kann man das Intensitätsverhältnis der beiden Bandengruppen in derselben Glimmentladung von Grund aus ändern, wie Fig. 2[1]) und 3, und Tabelle 3 erkennen lassen.

Wenn die Anregung der Banden lediglich durch Elektronenstoß erfolgen würde, so wäre eine solche Änderung des Intensitätsverhältnisses unverständlich, dagegen macht die oben gegebene Deutung der gelbroten Bandenserie diese Tatsachen durchaus verständlich. Die gelbrote Bandenserie muß danach um so stärker hervortreten, je geringer die Verunreinigungen im Entladungsraum sind. Die Na-Moleküle müssen gewissermaßen die einzige Verunreinigung in dem Dampf der Na-Atome sein.

[1]) Es handelt sich bei beiden Spektren um eine Na-Glimmentladung mit der geschlossenen, nur mit einem Spalt versehenen Hohlkathode (ZS. f. Phys. **35**, 323, 1926); *a* Leuchten im Loch, *b* Leuchten im Innern der Kathode.

Jede andere Verunreinigung wird die Intensität der gelbroten Bandenserien naturgemäß herabsetzen, weil die Energie des $2\,p_i$-Zustandes des Na-Atoms auch auf die anderen Verunreinigungen übertragen wird.

Tabelle 3.

	Intensität der		Bemerkung
	gelbroten Banden	grünen Banden	
Fig. 2	schwach	stark	Na + H_2 (Verunreinigung)
Fig. 3	stark	schwach	reines Na

In dem vorliegenden Falle (Tabelle 3) ist H_2 diese Verunreinigung. Da nun aber H_2 dem Na-Atom höchstens Energie durch Stöße zweiter Art, nicht durch Einstrahlung der Na-*D*-Linie entziehen kann, so folgt daraus, daß für die Anregung der gelbroten Bandenserie im vorliegenden Falle in allererster Linie Stöße zweiter Art in Betracht zu ziehen sind.

Es liegt die Vermutung nahe, daß diese Art der Bandenanregung, wie sie eben bei der gelbroten Bandenserie diskutiert worden ist, auch noch bei anderen Elementen erwartet werden kann.

Zur Messung von magnetischen Feldern und Feldänderungen mit dem Magnetron.

Von **M. Rössiger** in Clausthal.

Mit 6 Abbildungen. (Eingegangen am 27. April 1927.)

Es wird auf die Brauchbarkeit des Hullschen Magnetrons zur trägheitsfreien Registrierung von kleinen magnetischen Feldänderungen, insbesondere der Erdfeldschwankungen hingewiesen. Das Magnetron kann dabei zur Messung der Variation sowohl der Komponenten als auch der Totalintensität verwandt werden, wie aus Versuchen mit Magnetfeldern folgt, die gegen die Glühdrahtachse des Magnetrons geneigt sind. Die Empfindlichkeit wird mittels einer Rückkopplungsspule auf ein Vielfaches erhöht, sodaß auch die Benutzung kleiner handlicher Röhren möglich ist.

Die bisherige Beobachtung bzw. Registrierung der Schwankungen des erdmagnetischen Feldes geschieht bekanntlich, wenn man von Methoden absieht, die nur die Geschwindigkeit der Änderung erfassen, mit Instrumenten, die eine mehr oder minder große Eigenschwingungsdauer haben. Obwohl die erreichte Auflösung der Registrierkurven schon recht weit getrieben ist, wäre es vielleicht doch von Interesse, diese Schwankungen mittels eines extrem kurzperiodigen Magnetometers zu verfolgen. Ein solches Instrument würde es ferner gestatten, auch andere zeitlich sehr rasch ablaufende Feldänderungen, z. B. in Spulen, zu beobachten und auszumessen.

Für den erwähnten Zweck käme nun wohl in erster Linie das Magnetometer von A. W. Hull[1]) in Frage („Magnetron"), welches auf der Beeinflussung von Elektronenbahnen durch das auszumessende Feld beruht und daher vollkommen trägheitsfrei arbeitet. Die Schnelligkeit der Einstellung wäre hierbei lediglich von der Periode des benutzten Registrierinstruments begrenzt, die ja bekanntlich durch Verwendung von Saitengalvanometern sehr zu verringern ist. Da man das Magnetron aus unmagnetischem Material herstellen kann, hat es ferner die angenehme Eigenschaft, das primäre, zu messende Feld nicht zu verändern.

Das Hullsche Magnetron ist eine Elektronenröhre mit zwei Elektroden: einem Glühdraht als Elektronenquelle und einem diesen Glühdraht koaxial umgebenden Anodenzylinder. Durch ein Magnetfeld parallel

[1]) A. W. Hull, Phys. Rev. **18**, 31, 1921; Journ. Amer. Inst. Electr. Eng. **40**, 715, 1921.



zum Glühdraht wird der Anodenstrom bei einem bestimmten kritischen Betrage dieses Magnetfeldes

$$\left(H_0 = \frac{6{,}72\sqrt{V}}{r}, \quad \begin{array}{l} V = \text{Anodenspannung in Volt,} \\ r = \text{Radius des Anodenzylinders} \end{array}\right)$$

auf den Wert Null abgedrosselt (s. Fig. 1). Der Abfall ist dabei natürlich nicht plötzlich, sondern mehr oder weniger flach, infolge der Verschiedenheit der Anfangsgeschwindigkeiten der austretenden Elektronen, infolge des elektrischen Spannungsabfalls am Glühdraht und der nicht vollkommen zu erreichenden Zentrierung des Glühdrahtes inmitten des Anodenzylinders. Auf dieser Abhängigkeit des Anodenstromes vom Magnetfeld parallel zur Glühdrahtachse kann man natürlich Methoden zur Bestimmung von Magnetfeldern aufbauen [1], die alle das gemeinsam haben werden, daß die eigentliche Messung nur innerhalb des geradlinigen Abfalls der Charakteristik vorgenommen wird.

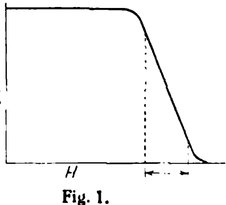


Fig. 1.

Die Steilheit dieser Kurve kann bis zu 10 Milliamp./Gauß getrieben werden, so daß eine Meßempfindlichkeit von 1γ (10^{-5} Gauß) wohl erreichbar scheint.

Will man das Magnetron zur Messung der Erdfeldschwankungen benutzen, die ja nicht nur der Intensität, sondern auch der Richtung nach erfolgen, so wird man zunächst den Einfluß von Richtungsänderungen des Feldes auf den Anodenstrom zu untersuchen haben. Zeigt es sich, daß kleine Richtungsänderungen des Magnetfeldes gegen seine normale Lage parallel zum Glühdraht ohne Einfluß sind, so wird man das Magnetron, in Richtung des Erdfeldes einjustiert, als Variometer für die Totalintensität benutzen können. Ein mathematisch einfacher Zusammenhang von Anodenstrom und Feldrichtung für beliebige Neigungswinkel würde ferner vielleicht die Verwendung des Magnetrons als Variometer für eine beliebige Komponente des Erdfeldes ermöglichen.

Bei dieser Untersuchung, die den ersten Teil der vorliegenden Arbeit ausfüllt, wird man als selbstverständliche Voraussetzung zugrunde legen, daß man mit dem Anodenstrom, wie die Bedingungen im einzelnen auch sonst liegen mögen, niemals aus dem geradlinigen Teile der Charakteristik hinausgehen darf. Man wird sich also zunächst durch ein konstantes Hilfsfeld in diesen Teil der Charakteristik begeben und hier den

[1] A. W. Hull, Phys. Rev. **22**, 279, 1923.

Einfluß der Richtungsänderungen eines zweiten drehbaren Feldes untersuchen.

Die Versuche wurden mit verschiedenen (vom Verfasser selbst hergestellten) Röhrentypen ausgeführt. Meistens wurden Röhren mit Anoden von 2 bis 3 cm Durchmesser und 5 bis 6 cm Länge benutzt. Die Anode bestand aus Kupfer- oder Aluminiumblech. Als Kathode wurde ein elektrisch heizbarer, mit CaO oder einer Mischung von CaO, BaO und SrO bestrichener Platindraht verwandt, in einigen Fällen auch Wolframdraht[1]). Der Glühdraht wurde durch Federspannung in der Achse des Anodenzylinders gehalten. Zur Evakuierung des Rohres diente eine Quecksilber-Dampfstrahl-Diffusionspumpe aus Stahl mit Ölvorpumpe. Die untersuchten Röhren wurden durch Erhitzung soweit wie möglich entgast, aber nicht vor der Pumpe abgeschmolzen. Die Pumpe selbst stand im Zimmer neben dem Beobachtungsraum. Um die Übertragung der Stöße des siedenden Quecksilbers auf das Beobachtungsrohr zu vermeiden, wurde das Pumprohr in der Durchführung durch die Zimmerwand eingegipst. Im Hochvakuumteil waren Fettschliffe vermieden. Zur Fernhaltung von Quecksilberdampf diente ein Kühlgefäß mit CO_2-Alkoholbrei. Das mindestens zu erreichende Vakuum ist dabei dadurch gekennzeichnet, daß die Charakteristik vor dem steilen Abfall keine Erhebung (Nase) mehr zeigt.

Das konstante magnetische Vorfeld lieferte eine stromdurchflossene flache Spule, deren Dimensionen so gewählt waren, daß das Feld in ihrer Mitte, wo sich das Beobachtungsrohr befand, hinreichend konstant war. Meistens wurde eine flache Spule von 28,5 cm Durchmesser und 151 Windungen verwandt. Die Normale zur Windungsebene stand dabei, ebenso wie der Glühdraht des Magnetrons, in Richtung des Erdfeldes. Mittels einer zweiten stromdurchflossenen und drehbaren Spule (52 cm Durchmesser, 9 Windungen) konnte nun der Einfluß von Richtungsänderungen des von ihr erregten Feldes auf den Anodenstrom untersucht werden. Der Neigungswinkel φ der Windungsebene dieser Spule gegen die Ebene senkrecht zum Glühdraht wurde durch einen mitgedrehten Zeiger auf einer festen Gradeinteilung abgelesen. Eisenteile zur Befestigung wurden selbstverständlich vermieden.

Die Messungen gingen folgendermaßen vor sich. Zunächst wurde die Anodenspannung so hoch gewählt, daß der Anodenstrom gesättigt

---

[1]) Der Verfasser ist der Osram-Studiengesellschaft für den dem Physikalischen Institut der Bergakademie liebenswürdigerweise überlassenen Wolframdraht zu Dank verpflichtet.



war. Danach wurde die Charakteristik des Rohres aufgenommen, um die Größe des konstanten Feldes festzustellen, die den Anodenstrom zum Abfallen brachte. Die Messungen mit der drehbaren Spule erfolgten dann innerhalb des geradlinigen Abfalls der Charakteristik [Fig. 1 (schematisch) innerhalb des durch den Pfeil angedeuteten Gebietes].

Fig. 2 gibt eine derartige Versuchsreihe wieder. Der Sättigungsstrom betrug 2,6 Milliamp., die Anodenspannung 26 Volt. Durch das Hilfsfeld wurde der Anodenstrom auf 1,4 Milliamp. gedrosselt und nun mittels der drehbaren Spule ein Magnetfeld von 1,73 Gauß zur Wirkung gebracht. Die Meßpunkte liegen innerhalb der Meßfehler auf der in der Figur ausgezogenen cos-Funktion, sodaß man wohl zu dem Schlusse berechtigt ist, daß von einem gegen die Glühdrahtachse geneigten Magnetfeld lediglich die Komponente in Richtung der Achse zur Wirkung kommt, falls der Anodenstrom nur immer im geradlinigen Teile der Charakteristik verbleibt und die Größe des geneigten Feldes den Bereich des Abfalls des Anodenstromes nicht wesentlich überschreitet [1]).

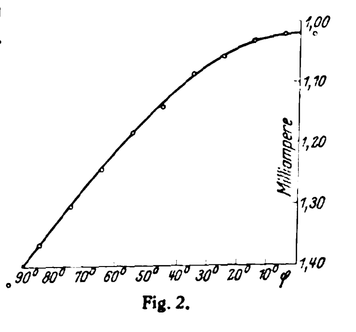


Fig. 2.

Damit wäre also prinzipiell die Brauchbarkeit des Magnetrons als Variometer der Erdfeldkomponenten erwiesen. Bei der praktischen Ausführung wird man dafür Sorge zu tragen haben, daß die infolge der schraubenförmigen Bahnen aus dem Anodenzylinder austretenden Elektronen nicht die Glaswand aufladen und dadurch den Anodenstrom in unkontrollierbarer Weise beeinflussen.

Die andere oben aufgeworfene Frage, inwieweit sich das Magnetron zur Registrierung der totalen Intensität eignet und derentwegen dieser Teil der Untersuchung in der Hauptsache unternommen wurde, ist nun in eindeutiger Weise zu beantworten.

Aus der gefundenen Abhängigkeit des Anodenstromes von der Neigung des Magnetfeldes kann man sogleich ersehen, daß eine geringe Änderung seiner Richtung bei $\varphi = 0$ keinen Einfluß auf den Anodenstrom hat.

---

[1]) Hull beschreibt (Phys. Rev. **22**, 289, 1923) einen Versuch, bei dem die Richtungsänderung mit dem gesamten Felde vorgenommen wurde, die obige Voraussetzung also nicht erfüllt war. Er mußte so zu dem Schluß kommen, daß bei Neigung des Magnetfeldes nicht etwa die Komponente in der Glühdrahtachse wirkt, sondern daß hier kompliziertere Verhältnisse vorliegen.

Kleine Richtungsänderungen bis zu 10 Bogenminuten sind praktisch wirkungslos. Für eine Änderung der Richtung um 1^0 ergibt sich z. B. erst die gleiche Stromänderung, wie für eine Intensitätsänderung von 7 γ. Damit gewinnen wir das Ergebnis, daß das Magnetron, in Richtung des Erdfeldes aufgestellt, als Meßinstrument für die Schwankungen des absoluten Betrages der Totalintensität sehr wohl zu verwenden ist. Falls man das Magnetron noch um 180^0 drehbar (Drehachse senkrecht zum Felde) anordnet, so läßt sich auch die Totalintensität selbst bestimmen.

Eine weitere Frage, mit der sich der zweite Teil dieser Arbeit befaßt, ist es, ob sich mit einem kleinen handlichen Rohr (mit entsprechend niedriger Emission) die gewünschte Empfindlichkeit erzielen läßt.

Die von Hull erreichten hohen Werte der Steilheit erfordern auch eine hohe Emission, also ein entsprechend großes Rohr. Wenn die Meßapparatur aber nicht zu umfangreich werden soll, kann eine so große Röhrentype nicht in Betracht kommen. Da man aber mit kleinen Röhren Steilheiten von 1 Milliamp./Gauß kaum überschreiten kann, diese Steilheit aber erst 10^{-8} Amp./γ geben würde, so muß man versuchen, die Empfindlichkeit auf andere Weise zu vergrößern. Sieht man davon ab, hierzu ein gewöhnliches Zwei-Gitter-Verstärkerrohr zu verwenden, indem man die Anodenstromänderungen des Magnetrons mittels der hohen Steilheit dieses Rohres vervielfacht, was natürlich möglich erscheint, so liegt es nahe, ein in der Praxis der Verstärkerröhre viel benutztes Mittel zu verwenden, die Rückkopplung.

Da beim Magnetron der Anodenkreis getrennt vom Steuerkreis (Hilfsmagnetstrom) ist, so kann man hier eine einfache Anodenstromrückkopplung vornehmen, die im analogen Falle einer gewöhnlichen Drei-Elektroden-Verstärkerröhre wegen des galvanischen Zusammenhanges von Gitter- und Anodenkreis nicht möglich ist. Wir lassen also den Anodenstrom durch eine die Röhre umgebende Spule fließen, wobei die Richtung des dadurch erregten Magnetfeldes entgegengesetzt der Richtung des Feldes sein muß, welches den Anodenstrom in den geradlinigen Abfall der Charakteristik verlegt. Bei einer von außen her vorgenommenen Feldvergrößerung, die den Anodenstrom an und für sich schwächt, wird durch diese Verkleinerung des Stromes auch das Gegenfeld der Rückkopplungsspule verkleinert, so daß also zu der primären Feldänderung eine in demselben Sinne gerichtete Feldänderung hinzukommt.

Um die Windungszahl und den Widerstand der hierzu erforderlichen Spule festzulegen, seien einige Rechnungen angestellt.

Die totale Stromänderung di stellt sich, rein phänomenologisch betrachtet, dar als

$$di = -S\,dH + \frac{dV}{R_i},$$

wo dH die primäre Feldänderung, $-S = \left(\frac{\partial i}{\partial H}\right)_{V = \text{const}}$ die Steilheit der Charakteristik, dV die Änderung der Spannung zwischen Glühdraht und Anode und $R_i = 1 \Big/ \left(\frac{\partial i}{\partial V}\right)_{H = \text{const}}$ der innere Röhrenwiderstand ist.

Falls im äußeren Anodenkreis der Widerstand R_a liegt, so wird $dV = -R_a \cdot di$; also

$$di = -\frac{S}{1 + \frac{R_a}{R_i}}\,dH.$$

Der Faktor von dH stellt in diesem Falle die Steilheit der „Arbeitskurve“ dar.

Fließt nun der Anodenstrom durch die Rückkopplungsspule und ist die durch ihn erregte Feldstärke dieser Spule H' Gauß, so gilt

$$di = -\frac{S}{1 + \frac{R_a}{R_i}}\,(dH - dH').$$

Führt man den Spulenfaktor S' ein gemäß $S' = \frac{di}{dH'}$, so wird

$$di = -\frac{S}{1 + \frac{R_a}{R_i}}\left(dH - \frac{di}{S'}\right),$$

oder

$$di = -\frac{S}{1 + \frac{R_a}{R_i} - \frac{S}{S'}}\,dH.$$

Man wird also eine große Verstärkung erzielen, falls der äußere Widerstand im Anodenkreis klein ist und der Spulenfaktor S' der Rückkopplungsspule recht klein gemacht wird. Diese beiden einander widerstrebenden Bedingungen lassen sich in einem Optimum vereinen. Die Nachrechnung ergab, daß bei dem gewählten Rohrdurchmesser, der Länge des Anodenzylinders und dem gegebenen inneren Rohrwiderstand eine Spule am günstigsten war, die einen Drahtwiderstand von etwa $^1/_2\ \Omega$/m bei einem Gesamtwiderstand von einigen 100 Ω hatte. Besonders wichtig

war es natürlich, den durch die Isolation des Drahtes benötigten schädlichen Raum auf ein Minimum herabzusetzen. Durch Verwendung von Rubin-Emailledraht[1]) wurde diese Forderung praktisch erfüllt. Die aus diesem Draht gewickelte Spule hatte einen Widerstand von 770 Ω. Sie war an drei Stellen angezapft, sodaß verschiedene Schaltungen der einzelnen Spulenteile möglich waren. Der Spulenfaktor S' betrug 1,7 Milliamp./Gauß.

Nachdem Vorversuche mit einer kleinen Spule angestellt worden waren, mit der die gewünschte Vergrößerung der Steilheit zwar nicht erreicht, aber dennoch deutlich bemerkbar wurde, wurden mit der Rubinspule einige Messungen ausgeführt, die in den Fig. 3 bis 6 dargestellt sind. Das hierbei verwandte Rohr hatte eine Aluminiumanode von 2 cm Durchmesser und 6 cm Länge; als Glühdraht diente ein Platindraht, der mit einer Mischung der Oxyde von Ca, Sr und Ba bestrichen war. Der

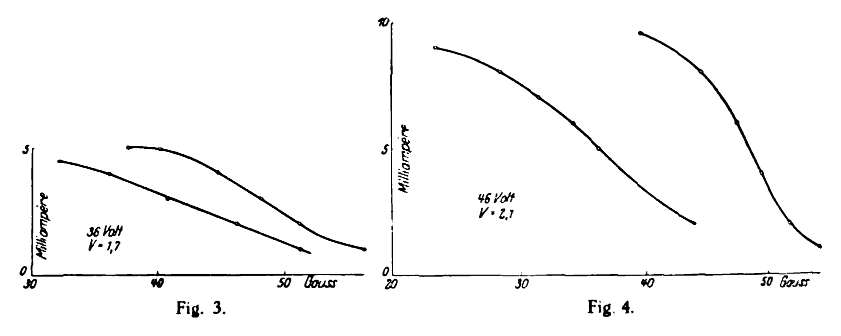


Fig. 3. Fig. 4.

Anodenstrom war raumladungsbegrenzt. Um je zwei zusammengehörige Kurven (mit und ohne Spule) miteinander vergleichen zu können, wurde jeweils anfangs, vor Anlegen des Magnetfeldes, auf den gleichen Anodenstrom eingestellt. Dazu mußte die Spannung der Anodenbatterie, falls mit der Spule beobachtet wurde, um den Betrag des Spannungsverlustes längs der Spule erhöht werden. Die flacheren Kurven wurden ohne die Spule, die steileren mit der Spule erhalten. Die Abszissen bedeuten die Feldstärken in der Hilfsspule. Infolge des Gegenfeldes der Rückkopplungsspule erscheinen die Kurven gegeneinander versetzt. Wie man sieht, ist die Erhöhung der Steilheit erst dann beträchtlich, wenn sie an Größe dem Spulenfaktor vergleichbar wird. Bei Fig. 6 artet die Verstärkung in ∞ aus, was wohl das Einsetzen von Schwingungen anzeigt.

Das in den Figuren angegebene Verhältnis V der Steilheiten ist als absolutes anzusprechen, da der ungünstig wirkende Ohm sche Widerstand

[1]) C. J. Vogel, Adlershof.

der Spule mit in Kauf genommen, bei der Messung ohne Spule also kein der Spule gleicher Ohmscher Widerstand in den Kreis gelegt wurde[1]). Bei Benutzung der Anordnung als Variometer für kleine Feldänderungen wird indessen immer ein gewisser Widerstand im Anodenkreis liegen; z. B. dürfte der Widerstand einer empfindlichen Kompensationsschaltung mit Saitengalvanometer schwerlich viel unter 1000 Ω gedrückt werden können. Die in diesem Falle erreichten Verstärkungen wären also ein Vielfaches der oben angegebenen, da einmal die Steilheit der Kurven ohne Spule durch den hohen Widerstand im Anodenkreis dann stark verkleinert erscheinen würde, während zugleich bei Benutzung der Spule ein zusätzlicher Kompensationswiderstand den Gesamtwiderstand nicht viel ändern wird, also keine erhebliche Verminderung der Steilheit eintreten wird.

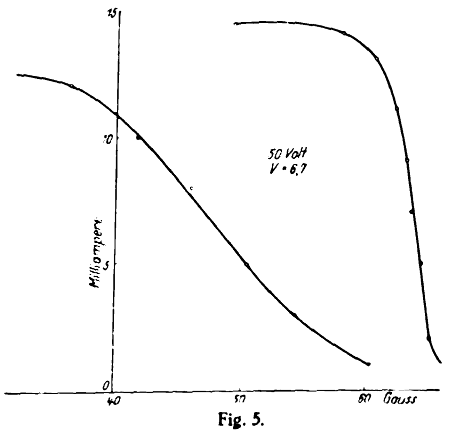


Fig. 5.

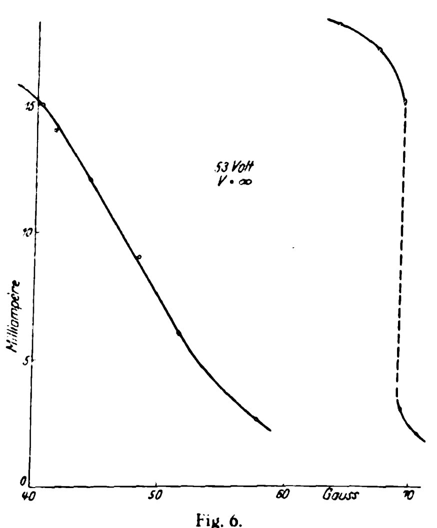


Fig. 6.

Da es somit möglich ist, eine erhebliche Vergrößerung der Steilheit der Charakteristik zu erzielen, so dürfte, auch bei Benutzung kleiner Röhren, einer Verwendung des Magnetrons als Variometer für Schwankungen der Totalintensität prinzipiell nichts mehr im Wege stehen[2]).

Es gelang mir leider nicht, ein solches Variometer selbst herzustellen. Die Stabilisierung des Glühdrahtes inmitten des Anodenzylinders war bei den von mir hergestellten Röhren nicht derartig, wie es für die er-

[1]) Im Anodenkreis lag lediglich ein Schutzwiderstand von 100 Ω und der Galvanometerwiderstand von 10 Ω.

[2]) D. R. P. angemeldet.

wünschte hohe Empfindlichkeit notwendig gewesen wäre. Der Glühdraht wurde lediglich durch die Einschmelzungen und die elastische Feder in seiner Lage gehalten. Es zeigte sich nun, daß, wohl infolge der bei dieser Befestigung nicht vollkommen zu erreichenden Symmetrie, das Magnetfeld des Glühstromes, der 2 bis 3 Amp. betrug, kleine mechanische Schwingungen des Glühfadens hervorrufen konnte, die es unmöglich machten, bei großer Empfindlichkeit wirklich zu messen. Durch geeignete Stabilisierung des Glühdrahtes, z. B. durch Halter in der Nähe des Anodenzylinders, dürfte es aber zweifellos möglich sein, diese Schwierigkeit zu überwinden.

Ich bin Herrn Prof. Dr. Valentiner für die Anregung zu dieser Arbeit und seine stete Förderung zu großem Dank verpflichtet. Mannigfache Hilfe, besonders bei den Glasbläserarbeiten, leistete mir mein Kollege Herr Dr. Becker, dem ich auch auf diesem Wege meinen besten Dank sagen möchte.

Clausthal i. Harz, Physik. Institut d. Bergakademie, Winter 1926.

Über die Irrtümlichkeit der Navier-Stokesschen Hydromechanik.

Von **M. Broszko** in Warschau.

(Eingegangen am 29. April 1927.)

Durch Anwendung der in der Hydrodynamik üblichen Betrachtungsweise auf ein physikalisch unendlich kleines Volumelement einer strömenden zähen Flüssigkeit wird unter Benutzung der Reynoldschen Rechnungsregeln gezeigt: 1. daß die Navier-Stokesschen Bewegungsgleichungen für zähe Flüssigkeiten unrichtig sind, 2. daß die thermischen Agitationen nur im Falle einer ruhenden Flüssigkeit als ungeordnete Molekularbewegungen aufgefaßt werden dürfen.

Beziehen wir die Bewegung einer inkompressiblen reibenden Flüssigkeit auf ein rechtwinkliges Koordinatensystem und bezeichnen mit μ die Dichte, mit p den Druck, mit v_x, v_y, v_z die Komponenten der Geschwindigkeit $\mathfrak{v}$, mit a_x, a_y, a_z die Komponenten des von den Massenkräften herrührenden Beschleunigungsanteils $\mathfrak{a}$, und mit b_x, b_y, b_z die Komponenten der durch die Zähigkeit bzw. durch die Zähigkeit und die Turbulenz hervorgerufenen Verzögerung $\mathfrak{b}$, so lassen sich die allgemeinen Bewegungsgleichungen auf die Form bringen:

$$\left.\begin{aligned} a_x - b_x - \frac{1}{\mu}\frac{\partial p}{\partial x} &= \frac{\partial v_x}{\partial t} + v_x \frac{\partial v_x}{\partial x} + v_y \frac{\partial v_x}{\partial y} + v_z \frac{\partial v_x}{\partial z}, \\ a_y - b_y - \frac{1}{\mu}\frac{\partial p}{\partial y} &= \frac{\partial v_y}{\partial t} + v_x \frac{\partial v_y}{\partial x} + v_y \frac{\partial v_y}{\partial y} + v_z \frac{\partial v_y}{\partial z}, \\ a_z - b_z - \frac{1}{\mu}\frac{\partial p}{\partial z} &= \frac{\partial v_z}{\partial t} + v_x \frac{\partial v_z}{\partial x} + v_y \frac{\partial v_z}{\partial y} + v_z \frac{\partial v_z}{\partial z}, \end{aligned}\right\} \quad (1)$$

$$\frac{\partial v_x}{\partial x} + \frac{\partial v_y}{\partial y} + \frac{\partial v_z}{\partial z} = 0. \quad (2)$$

Ist die Bewegung einer inkompressiblen Flüssigkeit laminar, so sind die Werte b_x, b_y, b_z nach der Theorie von Navier[1]) und Stokes[2]) durch die Gleichungen

$$\left.\begin{aligned} b_x &= -A\left(\frac{\partial^2 v_x}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 v_x}{\partial y^2} + \frac{\partial^2 v_x}{\partial z^2}\right), \\ b_y &= -A\left(\frac{\partial^2 v_y}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 v_y}{\partial y^2} + \frac{\partial^2 v_y}{\partial z^2}\right), \\ b_z &= -A\left(\frac{\partial^2 v_z}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 v_z}{\partial y^2} + \frac{\partial^2 v_z}{\partial z^2}\right) \end{aligned}\right\} \quad (3)$$

[1]) L. Navier, Mémoire de l'Académie, Paris 1827.

[2]) G. G. Stokes, Transactions of the Cambridge Philosophical Society 8, 1845.

bestimmt, in denen $\varDelta$ den kinematischen Zähigkeitskoeffizient (die Zähigkeitszahl) bedeutet.

1. Kennzeichnung der Navier-Stokesschen Theorie. Über die Herkunft der in den Navier-Stokesschen Bewegungsgleichungen auftretenden Zähigkeitsglieder ist folgendes zu bemerken: Die Gleichungen (3) wurden bekanntlich aus den allgemeinen elastischen Gleichungen unter Benutzung der erweiterten Hypothese Newtons[1]) hergeleitet, die in ihrer ursprünglichen, elementaren Form aussagt, daß die innere Reibung in Flüssigkeiten der relativen Gleitgeschwindigkeit proportional ist; sie tragen danach mit dieser Hypothese einen rein heuristischen Charakter. Merkwürdigerweise besteht aber bis jetzt keine Gewißheit, ob die vorerwähnte von Navier und Stokes vorgenommene Erweiterung der Newtonschen Hypothese einwandfrei und zulässig ist. Für die schwankende Stellungnahme der Forscher zu dieser grundsätzlichen Frage ist die Meinungsäußerung Lambs charakteristisch: Er gesteht zwar in seinem bekannten Lehrbuch[2]), daß man durch das vorliegende Tatsachenmaterial keineswegs berechtigt ist, auf die Allgemeingültigkeit des erweiterten Newtonschen Ansatzes zu schließen; diesem Urteil fügt er aber gleich die Bemerkung hinzu, daß wir, infolge Übereinstimmung der Versuche von Poiseuille und anderen mit den aus diesem Ansatz gezogenen Folgerungen, kaum zögern können, die Grundannahme der Theorie von Navier und Stokes als eine vollständige Darstellung der Gesetze der Zähigkeit anzunehmen. Bestimmtes und beweiskräftig ausgesprochenes Urteil über den Zuverlässigkeitsgrad der Navier-Stokesschen Theorie ist auch bei anderen Verfassern nicht zu finden.

2. Die Aufgabe. Es leuchtet wohl ohne weitläufige Begründung ein, daß die bis jetzt unterlassene Nachprüfung der Zuverlässigkeit der Grundlage, auf der Navier und Stokes das Gebäude eines wichtigen Teiles der theoretischen Physik aufgerichtet haben, seit jeher als die dringendste Aufgabe der Mechanik wirklicher (zäher) Flüssigkeiten empfunden werden sollte. Besteht doch unser ganzes Wissen auf diesem Gebiete (soweit es auf dem Wege exakter Forschung gewonnen wurde) aus einer Anzahl von Lösungen einfacher Sonderprobleme, und alle diese Lösungen gehen ja von der Voraussetzung aus, daß die Navier-Stokesschen Gleichungen die Eigenschaften beobachtbarer Laminarströmungen restlos zum Ausdruck bringen. Die Erschütterung der physikalischen

[1]) I. Newton, Philosophiae naturalis principia mathematica, liber 2, sectio 9.

[2]) H. Lamb, Hydrodynamics, 5 Aufl., 1924, S. 545. (In der deutschen Übersetzung der 3. Aufl. von Friedel, S. 663.)

Grundlage, auf der Navier und Stokes ihre Theorie aufgebaut haben, würde demnach das ganze, mühselig im Laufe eines Jahrhunderts aufgerichtete Gebäude zum Wanken bringen.

Die Behebung der Unsicherheit über die Zuverlässigkeit der Navier-Stokesschen Theorie stellt sich die vorliegende Arbeit zur Aufgabe.

3. Physikalische und analytische Grundlagen. Um das angeschnittene grundsätzliche Problem zu lösen, wollen wir unseren Betrachtungen die Erkenntnis voranstellen, daß die einzelnen Teilchen einer laminar strömenden Flüssigkeitsmasse neben der beobachtbaren Hauptbewegung schwankende Nebenbewegungen thermischer Herkunft ausführen. Dementsprechend müssen wir uns auf den Standpunkt stellen, daß die in einer Laminarströmung an der Fortbewegung einzelner Volumenelemente erkennbaren Geschwindigkeiten als Mittelwerte aus den stark wechselnden wirklichen Geschwindigkeiten der diese Volumenelemente ausfüllenden Flüssigkeitsteilchen aufzufassen sind. Ähnliches gilt von den meßbaren Druckwerten. Definieren wir daher nach Reynolds[1]) den in einem beliebigen Punkt (x, y, z) des Raumes zu einer beliebigen Zeit t auftretenden und auf ein passend gewähltes Zeitintervall τ bezogenen zeitlichen Mittelwert von v_x, v_y, v_z, p, oder von einer Funktion φ dieser beschränkt fluktuierenden Größen, durch die Gleichung

$$\bar{\varphi} = \frac{1}{\tau} \int_{t-\tau/2}^{t+\tau/2} \varphi \, dt, \tag{4}$$

und bezeichnen wir mit v'_x, v'_y, v'_z, p' die der thermischen Nebenbewegung zugehörigen Anteile der Geschwindigkeitskomponenten und des Druckes, so lassen sich die wirklichen Werte dieser Größen durch die Gleichungen

$$v_x = \bar{v}_x + v'_x, \quad v_y = \bar{v}_y + v'_y, \quad v_z = \bar{v}_z + v'_z, \quad p = \bar{p} + p' \tag{5}$$

ausdrücken, wobei, laut Definition der zeitlichen Mittelwerte,

$$\overline{v'_x} = 0, \quad \overline{v'_y} = 0, \quad \overline{v'_z} = 0, \quad \overline{p'} = 0 \tag{6}$$

ist.

Führen wir außer φ noch eine zweite Funktion ψ der beschränkt fluktuierenden Größen v_x, v_y, v_z, p ein, und bezeichnen mit s irgend eine der vier Grundvariablen x, y, z, t, so folgen bekanntlich aus den soeben

[1]) O. Reynolds, On the dynamical theory of incompressible viscous fluids and the determination of the criterion. London Phil. Trans. (A) 186, 123, 1895.

vereinbarten Festsetzungen die nachfolgend zusammengestellten Formeln[1]):

$$\overline{\varphi} = \overline{\varphi}, \tag{7}$$

$$\overline{\overline{\varphi}\,\psi} = \overline{\varphi}\,\overline{\psi}, \tag{8}$$

$$\overline{\frac{\partial \varphi}{\partial s}} = \frac{\partial (\overline{\varphi})}{\partial s}, \tag{9}$$

$$\overline{\varphi^2} = (\overline{\varphi})^2 + \overline{\varphi'^2}, \tag{10}$$

$$\overline{\varphi\,\psi} = \overline{\varphi}\,\overline{\psi} + \overline{\varphi'\psi'}, \tag{11}$$

die wir des öfteren benutzen werden.

4. Aufstellung der allgemeinen Bewegungsgleichungen. Nach diesen einleitenden Bemerkungen knüpfen wir unsere Ausführungen an die Bewegungsgleichungen der idealen Flüssigkeit an:

$$\left.\begin{aligned}
a_x - \frac{1}{\mu}\frac{\partial p}{\partial x} &= \frac{\partial v_x}{\partial t} + \frac{\partial (v_x^2)}{\partial x} + \frac{\partial (v_x v_y)}{\partial y} + \frac{\partial (v_x v_z)}{\partial z},\\
a_y - \frac{1}{\mu}\frac{\partial p}{\partial y} &= \frac{\partial v_y}{\partial t} + \frac{\partial (v_x v_y)}{\partial x} + \frac{\partial (v_y^2)}{\partial y} + \frac{\partial (v_y v_z)}{\partial z},\\
a_z - \frac{1}{\mu}\frac{\partial p}{\partial z} &= \frac{\partial v_z}{\partial t} + \frac{\partial (v_x v_z)}{\partial x} + \frac{\partial (v_y v_z)}{\partial y} + \frac{\partial (v_z^2)}{\partial z},
\end{aligned}\right\} \tag{12}$$

$$\frac{\partial v_x}{\partial x} + \frac{\partial v_y}{\partial y} + \frac{\partial v_z}{\partial z} = 0, \tag{13}$$

die sich in der angeschriebenen Form von den allgemeinen Bewegungsgleichungen (1) und (2) dadurch unterscheiden, daß die den Einfluß des Strömungswiderstandes zum Ausdruck bringenden Glieder b_x, b_y, b_z fortgelassen wurden, und daß wir die in (1) auftretende Größen

$$v_x \frac{\partial v_x}{\partial x} + v_y \frac{\partial v_x}{\partial y} + v_z \frac{\partial v_x}{\partial z} \text{ usw.}$$

durch die wegen der Kontinuitätsgleichung (2) gleichwertige Ausdrücke

$$\frac{\partial (v_x^2)}{\partial x} + \frac{\partial (v_x v_y)}{\partial y} + \frac{\partial (v_x v_z)}{\partial z} \text{ usw.}$$

ersetzt haben. Die Gleichungen (12) und (13) können aber auch zur Beschreibung einer widerstandsbehafteten Strömung dienen, sofern wir nur die in ihnen auftretenden Geschwindigkeitskomponenten und den Druck als beschränkt fluktuierende Größen auffassen. Führt man dementsprechend in diesen Gleichungen für v_x, v_y, v_z und p die Werte

[1]) Siehe auch H. A. Lorentz, Abhandlungen über theoretische Physik, S. 60.

aus (5) ein, und bildet von sämtlichen Gliedern die zeitlichen Mittelwerte nach (4) unter Beachtung der Formeln (7) bis (11), so gelangt man zu dem Gleichungssystem:

$$\left.\begin{aligned}
&\bar{a}_x - \left[\frac{\partial(\overline{v_x'^2})}{\partial x} + \frac{\partial(\overline{v_x' v_y'})}{\partial y} + \frac{\partial(\overline{v_x' v_z'})}{\partial z}\right] - \frac{1}{\mu}\frac{\partial \bar{p}}{\partial x} \\
&\qquad\qquad = \frac{\partial \bar{v}_x}{\partial t} + \frac{\partial(\bar{v}_x^2)}{\partial x} + \frac{\partial(\bar{v}_x \bar{v}_y)}{\partial y} + \frac{\partial(\bar{v}_x \bar{v}_z)}{\partial z}, \\
&\bar{a}_y - \left[\frac{\partial(\overline{v_x' v_y'})}{\partial x} + \frac{\partial(\overline{v_y'^2})}{\partial y} + \frac{\partial(\overline{v_y' v_z'})}{\partial z}\right] - \frac{1}{\mu}\frac{\partial \bar{p}}{\partial y} \\
&\qquad\qquad = \frac{\partial \bar{v}_y}{\partial t} + \frac{\partial(\bar{v}_x \bar{v}_y)}{\partial x} + \frac{\partial(\bar{v}_y^2)}{\partial y} + \frac{\partial(\bar{v}_y \bar{v}_z)}{\partial z}, \\
&\bar{a}_z - \left[\frac{\partial(\overline{v_x' v_z'})}{\partial x} + \frac{\partial(\overline{v_y' v_z'})}{\partial y} + \frac{\partial(\overline{v_z'^2})}{\partial z}\right] - \frac{1}{\mu}\frac{\partial \bar{p}}{\partial z} \\
&\qquad\qquad = \frac{\partial \bar{v}_z}{\partial t} + \frac{\partial(\bar{v}_x \bar{v}_z)}{\partial x} + \frac{\partial(\bar{v}_y \bar{v}_z)}{\partial y} + \frac{\partial(\bar{v}_z^2)}{\partial z},
\end{aligned}\right\} \quad (14)$$

$$\frac{\partial \bar{v}_x}{\partial x} + \frac{\partial \bar{v}_y}{\partial y} + \frac{\partial \bar{v}_z}{\partial z} = 0, \quad (15)$$

welches tatsächlich geeignet ist, zur Beschreibung der Bewegungsvorgänge in zähen Flüssigkeiten zu dienen. Denn die Gleichungen (14) unterscheiden sich von den Bewegungsgleichungen der idealen Flüssigkeit nur durch Hinzutreten der in eckige Klammern gefaßten, infolge Berücksichtigung der thermischen Nebenbewegungen zum Vorschein kommenden Glieder; letztere, mit der Dichte und mit dem Volumen eines Raumelements multipliziert, stellen aber die pro Zeiteinheit im Raumelement vor sich gehende Änderung der für die entsprechende Achsenrichtung berechneten Impulskomponente dar, und sind dementsprechend zusätzlichen, am Raumelement angreifenden Kräften (Widerständen) gleichwertig, die im Vorhandensein thermischer Nebenbewegungen ihren Ursprung haben. In Anlehnung an die allgemeinen Bewegungsgleichungen (1) dürfen wir daher schreiben:

$$\left.\begin{aligned}
b_x &= \frac{\partial(\overline{v_x'^2})}{\partial x} + \frac{\partial(\overline{v_x' v_y'})}{\partial y} + \frac{\partial(\overline{v_x' v_z'})}{\partial z}, \\
b_y &= \frac{\partial(\overline{v_x' v_y'})}{\partial x} + \frac{\partial(\overline{v_y'^2})}{\partial y} + \frac{\partial(\overline{v_y' v_z'})}{\partial z}, \\
b_z &= \frac{\partial(\overline{v_x' v_z'})}{\partial x} + \frac{\partial(\overline{v_y' v_z'})}{\partial y} + \frac{\partial(\overline{v_z'^2})}{\partial z}.
\end{aligned}\right\} \quad (16)$$

Die Gleichungen (16) bringen offenbar die bekannte Tatsache zum Ausdruck, daß die Zähigkeit den durch thermische Bewegungen bedingten Impulstransport zur Ursache hat.

5. Die Lösung der Aufgabe. Gäben die in den Navier-Stokesschen Gleichungen auftretenden Zähigkeitsglieder den Einfluß der inneren Reibung auf die Bewegung wirklicher Flüssigkeiten richtig wieder, so müßten die rechten Seiten der sich entsprechenden Gleichungen (3) und (16) gleichbedeutend sein. Es läßt sich aber zeigen, daß letzteres nicht zutrifft. Um das zu beweisen, wollen wir zunächst die in der ersten der Gleichungen (16) auftretenden Mittelwerte $\overline{v_x'^2}$, $\overline{v_x' v_y'}$, $\overline{v_x' v_z'}$ in geeigneter Weise umformen. Der erste dieser Mittelwerte läßt sich, unter Berücksichtigung der Gleichungen

$$v_x = \bar{v}_x + v_x' \quad \text{und} \quad \overline{\bar{v}_x v_x'} = 0,$$

auf die Form bringen:

$$\overline{v_x'^2} = \frac{1}{\tau}\int_0^\tau v_x'^2\, dt = \frac{1}{\tau}\int_0^\tau v_x v_x'\, dt$$

$$= \frac{1}{\tau}\int_0^\tau \left[\int\left(\frac{1}{\tau}\int_0^\tau \frac{d(v_x v_x')}{dt}\, dt\right) dt + C_{xx}\right] dt, \qquad (17)$$

wobei C_{xx} eine Integrationskonstante bedeutet. Entwickeln wir nun den totalen Differentialquotient $\frac{d(v_x v_x')}{dt}$ nach der Eulerschen Differentiationsregel

$$\frac{d(v_x v_x')}{dt} = \frac{\partial(v_x v_x')}{\partial t} + v_x \frac{\partial(v_x v_x')}{\partial x} + v_y \frac{\partial(v_x v_x')}{\partial y} + v_z \frac{\partial(v_x v_x')}{\partial z},$$

und setzen für v_x, v_y, v_z die Werte aus (5) ein, so ergibt sich nach entsprechender Ordnung der einzelnen Glieder:

$$\left.\begin{aligned}
\frac{d(v_x v_x')}{dt} = {} & \bar{v}_x\left(\bar{v}_x \frac{\partial v_x'}{\partial x} + \bar{v}_y \frac{\partial v_x'}{\partial y} + \bar{v}_z \frac{\partial v_x'}{\partial z}\right) \\
& + v_x'\left(\bar{v}_x \frac{\partial \bar{v}_x}{\partial x} + \bar{v}_y \frac{\partial \bar{v}_x}{\partial y} + \bar{v}_z \frac{\partial \bar{v}_x}{\partial z}\right) \\
& + \bar{v}_x\left(\frac{\partial v_x'}{\partial t} + v_x' \frac{\partial v_x'}{\partial x} + v_y' \frac{\partial v_x'}{\partial y} + v_z' \frac{\partial v_x'}{\partial z}\right) \\
& + v_x'\left(\frac{\partial \bar{v}_x}{\partial t} + v_x' \frac{\partial \bar{v}_x}{\partial x} + v_y' \frac{\partial \bar{v}_x}{\partial y} + v_z' \frac{\partial \bar{v}_x}{\partial z}\right) \\
& + \frac{\partial(v_x'^2)}{\partial t} + v_x \frac{\partial(v_x'^2)}{\partial x} + v_y \frac{\partial(v_x'^2)}{\partial y} + v_z \frac{\partial(v_x'^2)}{\partial z}.
\end{aligned}\right\} \qquad (18)$$

Beachten wir nun, daß jede der beiden Gleichungen (13) und (15) von der laminaren Strömung erfüllt sein muß, und daß dementsprechend

$$\frac{\partial v'_x}{\partial x} + \frac{\partial v'_y}{\partial y} + \frac{\partial v'_z}{\partial z} = 0$$

ist, so können wir die in der dritten Klammergröße der Gleichung (18) auftretenden drei letzten Glieder:

$$v'_x \frac{\partial v'_x}{\partial x} + v'_y \frac{\partial v'_x}{\partial y} + v'_z \frac{\partial v'_x}{\partial z} = \frac{\partial (v'^2_x)}{\partial x} + \frac{\partial (v'_x v'_y)}{\partial y} + \frac{\partial (v'_x v'_z)}{\partial z}$$

setzen. Nach Einführung dieser formellen Änderung in (18) wird

$$\left.\begin{aligned}\frac{d(v_x v'_x)}{dt} &= \bar{v}_x\left(\bar{v}_x \frac{\partial v'_x}{\partial x} + \bar{v}_y \frac{\partial v'_x}{\partial y} + \bar{v}_z \frac{\partial v'_x}{\partial z}\right) \\ &+ v'_x\left(\bar{v}_x \frac{\partial \bar{v}_x}{\partial x} + \bar{v}_y \frac{\partial \bar{v}_x}{\partial y} + \bar{v}_z \frac{\partial \bar{v}_x}{\partial z}\right) \\ &+ \bar{v}_x\left[\frac{\partial v'_x}{\partial t} + \frac{\partial (v'^2_x)}{\partial x} + \frac{\partial (v'_x v'_y)}{\partial y} + \frac{\partial (v'_x v'_z)}{\partial z}\right] \\ &+ v'_x\left(\frac{\partial \bar{v}_x}{\partial t} + v'_x \frac{\partial \bar{v}_x}{\partial x} + v'_y \frac{\partial \bar{v}_x}{\partial y} + v'_z \frac{\partial \bar{v}_x}{\partial z}\right) \\ &+ \frac{d(v'^2_x)}{dt}.\end{aligned}\right\} \qquad (19)$$

Durch Bildung der zeitlichen Mittelwerte erhalten wir daraus

$$\frac{1}{\tau}\int_0^\tau \frac{d(v_x v'_x)}{dt}\,dt = \frac{\partial (\overline{v'^2_x \bar{v}_x})}{\partial x} + \frac{\partial (\overline{v'_x v'_y \bar{v}_x})}{\partial y} + \frac{\partial (\overline{v'_x v'_z \bar{v}_x})}{\partial z} + \overline{\frac{d(v'^2_x)}{dt}}.$$

Setzen wir nun diesen Wert in (17) ein, so wird

$$\overline{v'^2_x} = \frac{\tau}{2}\left\{\frac{\partial (\overline{v'^2_x \bar{v}_x})}{\partial x} + \frac{\partial (\overline{v'_x v'_y \bar{v}_x})}{\partial y} + \frac{\partial (\overline{v'_x v'_z \bar{v}_x})}{\partial z} + \overline{\frac{d(v'^2_x)}{dt}}\right\} + C_{xx},$$

woraus wir durch partielle Differentiation nach x erhalten:

$$\frac{\partial (\overline{v'^2_x})}{\partial x} = \frac{\tau}{2}\left\{\overline{v'^2_x}\frac{\partial^2 \bar{v}_x}{\partial x^2} + 2\frac{\partial \overline{v'^2_x}}{\partial x}\frac{\partial \bar{v}_x}{\partial x} + \bar{v}_x \frac{\partial^2 \overline{v'^2_x}}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 (\overline{v'_x v'_y \bar{v}_x})}{\partial x \partial y}\right.$$
$$\left. + \frac{\partial^2 (\overline{v'_x v'_z \bar{v}_x})}{\partial x \partial z} + \frac{\partial}{\partial x}\overline{\frac{d(v'^2_x)}{dt}}\right\}.$$

In ähnlicher Weise gelangen wir zu den Gleichungen:

$$\frac{\partial(\overline{v'_x v'_y})}{\partial y} = \frac{\tau}{2}\left\{\overline{v'^2_y}\frac{\partial^2 \bar{v}_x}{\partial y^2} + 2\frac{\partial \overline{v'^2_y}}{\partial y}\frac{\partial \bar{v}_x}{\partial y} + \bar{v}_x\frac{\partial^2 \overline{v'^2_y}}{\partial y^2} + \frac{\partial^2(\overline{v'_x v'_y \bar{v}_x})}{\partial x \partial y} + \frac{\partial^2(\overline{v'_y v'_z \bar{v}_x})}{\partial y \partial z} + \frac{\partial}{\partial y}\frac{\overline{d(v'_x v'_y)}}{dt}\right\},$$

$$\frac{\partial(\overline{v'_x v'_z})}{\partial z} = \frac{\tau}{2}\left\{\overline{v'^2_z}\frac{\partial^2 \bar{v}_x}{\partial z^2} + 2\frac{\partial \overline{v'^2_z}}{\partial z}\frac{\partial \bar{v}_x}{\partial z} + \bar{v}_x\frac{\partial^2 \overline{v'^2_z}}{\partial z^2} + \frac{\partial^2(\overline{v'_x v'_z \bar{v}_x})}{\partial x \partial z} + \frac{\partial^2(\overline{v'_y v'_z \bar{v}_x})}{\partial y \partial z} + \frac{\partial}{\partial z}\frac{\overline{d(v'_x v'_z)}}{dt}\right\}.$$

Nach Einführung der letzten drei Werte in die erste der Gleichungen (16) erhalten wir schließlich:

$$\left.\begin{aligned}
b_x = \frac{\tau}{2}&\left[\overline{v'^2_x}\frac{\partial^2 \bar{v}_x}{\partial x^2} + \overline{v'^2_y}\frac{\partial^2 \bar{v}_x}{\partial y^2} + \overline{v'^2_z}\frac{\partial^2 \bar{v}_x}{\partial z^2}\right] \\
&+ \tau\left[\frac{\partial \overline{v'^2_x}}{\partial x}\frac{\partial \bar{v}_x}{\partial x} + \frac{\partial \overline{v'^2_y}}{\partial y}\frac{\partial \bar{v}_x}{\partial y} + \frac{\partial \overline{v'^2_z}}{\partial z}\frac{\partial \bar{v}_x}{\partial z}\right] \\
&+ \frac{\tau}{2}\bar{v}_x\left[\frac{\partial^2 \overline{v'^2_x}}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 \overline{v'^2_y}}{\partial y^2} + \frac{\partial^2 \overline{v'^2_z}}{\partial z^2}\right] \\
&+ \tau\left[\frac{\partial^2(\overline{v'_x v'_y \bar{v}_x})}{\partial x \partial y} + \frac{\partial^2(\overline{v'_x v'_z \bar{v}_x})}{\partial x \partial z} + \frac{\partial^2(\overline{v'_y v'_z \bar{v}_x})}{\partial y \partial z}\right] \\
&+ \frac{\tau}{2}\left[\frac{\partial}{\partial x}\frac{\overline{d(v'^2_x)}}{dt} + \frac{\partial}{\partial y}\frac{\overline{d(v'_x v'_y)}}{dt} + \frac{\partial}{\partial z}\frac{\overline{d(v'_x v'_z)}}{dt}\right],
\end{aligned}\right\} \quad (20)$$

wobei zu beachten ist, daß infolge der Bestimmungsgleichungen:

$$\overline{v'^2_x} = \frac{1}{\tau}\int_0^\tau v'^2_x dt, \qquad \overline{v'_x v'_y} = \frac{1}{\tau}\int_0^\tau v'_x v'_y dt, \qquad \overline{v'_x v'_z} = \frac{1}{\tau}\int_0^\tau v'_x v'_z dt$$

die Beziehungen gelten:

$$\frac{d(\overline{v'^2_x})}{dt} = \frac{\overline{d(v'^2_x)}}{dt}, \qquad \frac{d(\overline{v'_x v'_y})}{dt} = \frac{\overline{d(v'_x v'_y)}}{dt}, \qquad \frac{d(\overline{v'_x v'_z})}{dt} = \frac{\overline{d(v'_x v'_z)}}{dt}.$$

Da sämtliche Achsenrichtungen gleichwertig sind, so ersieht man bereits aus der auf die X-Richtung sich beziehenden Gleichung (20), daß die Gleichungen (3) nur dann mit den Gleichungen (20) gleichbedeutend sein könnten, wenn es zulässig wäre — wie vielfach (irrtümlich) an-

genommen wird —, die thermischen Agitationen der Teilchen einer strömenden Flüssigkeitsmasse als ungeordnete Molekularbewegungen aufzufassen. Denn in diesem Falle würden die in der Gleichung (20) auftretenden mittleren Geschwindigkeitsquadrate $\overline{v_x'^2}$, $\overline{v_y'^2}$, $\overline{v_z'^2}$ einander gleich und von den Ortskoordinaten unabhängig sein, wogegen die in derselben Gleichung auftretenden mittleren Geschwindigkeitsprodukte $\overline{v_x' v_y'}$, $\overline{v_y' v_z'}$, $\overline{v_x' v_z'}$ gleich Null sein müßten. Mit

$$\frac{\tau}{2}\overline{v_x'^2} = \frac{\tau}{2}\overline{v_y'^2} = \frac{\tau}{2}\overline{v_z'^2} = -\Delta$$

würden dann die Gleichungen (3) mit den Gleichungen (20) tatsächlich gleichbedeutend sein. Der Fall einer molekularen thermischen Unordnung ist aber bei der Strömung einer reibenden Flüssigkeit unmöglich; denn im Falle thermischer Unordnung müßte ja, gemäß den Gleichungen (16),

$$b_x = b_y = b_z = 0$$

sein, was sinnwidrig und bei den gemachten Voraussetzungen mit den Gleichungen (20) unverträglich ist, welche wieder aus den Gleichungen (16) durch bloße Umformung hervorgegangen sind. Diese Unstimmigkeit deutet natürlich nur darauf hin, daß im Falle molekularer Unordnung auch die erste Klammergröße in der Gleichung (20) — und in den beiden analogen für die Y- und Z-Richtung angeschriebenen Gleichungen — verschwinden muß; da nun aber diese ersten Klammergrößen nur dann verschwinden können, wenn $\bar{v}_x = \bar{v}_y = \bar{v}_z = 0$ ist, so bildet die vorerwähnte Unstimmigkeit einen Beweis dafür, daß die thermischen Agitationen nur im Falle einer ruhenden Flüssigkeit als ungeordnete Molekularbewegungen aufgefaßt werden dürfen. Man kann daher mit voller Bestimmtheit sagen: Die Navier-Stokessche Theorie beruht auf grundfalscher Annahme reibender, aber im Innern eines physikalisch infinitesimalen Volumelementes unbeweglicher Flüssigkeitsteilchen. — Gelegentliche vollkommene Übereinstimmung ihrer Endergebnisse mit der Wirklichkeit verdankt sie dem rein zufälligen Umstand, daß in einzelnen theoretisch untersuchten einfacheren Fällen (z. B. im Falle einer laminaren Strömung durch ein Kreisrohr) die vier letzten Klammergrößen in der Gleichung (20) und in den beiden mit ihr analogen Gleichungen fortfallen, wodurch die Gleichungen (3) formell (aber nicht inhaltlich!) mit den Gleichungen (20) identisch werden. Eine Annäherung an die Wirklichkeit kann dagegen auf dem Boden der Navier-Stokesschen Theorie in solchen Sonderfällen erzielt werden, in

denen die vier letzten Klammergrößen in der Gleichung (20) sowie in den beiden zugehörigen für die Y- und Z-Richtung angeschriebenen Gleichungen numerisch vernachlässigbar, und die Werte der mittleren Geschwindigkeitsquadrate $\overline{v_x'^2}$, $\overline{v_y'^2}$, $\overline{v_z'^2}$ annähernd gleich sind.

Zu bemerken ist noch, daß unsere Beweisführung offenbar derjenigen ähnelt, der sich H. A. Lorentz bedient hat[1]), um die Irrtümlichkeit der Boussinesqschen Theorie der turbulenten Flüssigkeitsbewegung darzulegen.

---

[1]) l. c., S. 62.

Eine Verallgemeinerung der Lorentztransformation.

Von **Gerold von Gleich** in Ludwigsburg.

(Eingegangen am 3. Mai 1927.)

Es lassen sich ganz allgemein und unabhängig von der Lichtbewegung Beziehungen zwischen den Differentialen der Länge und der Zeit auffinden, die nach geschehener Integration mit der Lorentztransformation identisch werden. Diese Beziehungen sind auch auf krummlinige und ungleichförmige Bewegungen anwendbar. Selbstverständlich hat diese Verallgemeinerung mit derjenigen bei W. Pauli jr., Enc. Math. Wiss. 5 (2), 555, Fußnote 34 nichts zu tun.

§ 1. Auf der positiven x-Achse eines „im Raume als fest vorgestellten" Koordinatensystems nehmen wir drei auf dieser Achse gleichförmig bewegte Punkte Q, P_1, P_2 an. O ist der Koordinatenursprung. Die Geschwindigkeiten der drei Punkte (definiert durch dx/dt) sind somit positiv in der Richtung $O\,Q\,P_1\,P_2$, negativ in der entgegengesetzten. Q hat die („absolute") Geschwindigkeit c, P_1 und P_2 haben die („absoluten") Geschwindigkeiten v_1 und v_2. Unter c wird eine beliebige Geschwindigkeit verstanden, d. h. es wird nicht a priori vorausgesetzt, daß $c \gg v_1$ und $c \gg v_2$ oder gar, daß etwa c gleich der Lichtgeschwindigkeit wäre. Von den Koordinaten y und z brauchen wir nicht zu reden, da wir nur Punkte auf der x-Achse erörtern. Mit P_1 sei das Koordinatensystem K_1 (Koordinaten: x_1, y_1, z_1), mit P_2 das System K_2 (Koordinaten: x_2, y_2, z_2) fest verbunden. Die x-Achsen der Systeme O, K_1, K_2 fallen in dieselbe Richtung. Auf den Punkten P_1 und P_2 denken wir uns Beobachter „mit Maßstäben und Uhren", die in ihren Koordinatensystemen astronomische Beobachtungen anstellen und diese zu Theorien und Naturgesetzen verarbeiten.

Wir nennen

$$v_1 - v_2 = v \tag{1}$$

die Geschwindigkeit von P_1 relativ zu P_2, oder was dasselbe besagt, die Geschwindigkeit von P_1 im Koordinatensystem K_2, woraus unmittelbar folgt, daß

$$v_2 - v_1 = -v \tag{2}$$

die Geschwindigkeit von P_2 im Koordinatensystem K_1 ist.

Diese Bedingung des Problems ist offenbar absolut real und zwingend. Die Geschwindigkeit von P_1 im System K_1 und die von P_2 im System K_2 ist offenbar Null. Die Geschwindigkeit von Q im Koordinatensystem K_2 ist natürlich gleich

$$w_1 = c - v_1 \tag{3}$$

und im System K_2 gleich
$$w_2 = c - v_2. \tag{3a}$$

Da wir $v \neq 0$ voraussetzen, anderenfalls die ganze Untersuchung sinnlos wäre, sind, solange c endlich ist, natürlich $w_1 = dx_1/dt$ und $w_2 = dx_2/dt$ voneinander verschieden. Diese Verschiedenheit ist real und durch keinerlei mathematische Operation zu beseitigen. Diese Selbstverständlichkeit könnten die Beobachter P_1 und P_2, gegenseitige Verständigungsmöglichkeit vorausgesetzt (etwa durch trigonometrische Methoden), um so leichter feststellen, je weniger groß c im Vergleich zu v_1, v_2 und v ist. Bei sehr großem c werden die trigonometrischen Methoden praktisch versagen, nicht aber das entsprechende Gedankenexperiment. P_1 und P_2 könnten aber auch auf den Gedanken verfallen, es wäre mathematisch befriedigender, wenn sie ihre Längen- und Zeitmaße derart zurecht machen würden, daß P_1 in seinem Koordinatensystem K_1 genau denselben Betrag für die relative Geschwindigkeit von Q fände, wie P_2 in seinem System K_2, mit anderen Worten, so daß $w_1 = w_2$ und überdies $= c$ würde. Dieses deshalb, weil sie die Behauptung gehört haben, Q habe die bemerkenswerte Eigenschaft, daß seine Geschwindigkeit in bezug auf beliebig (indes gleichförmig) bewegte Koordinatensysteme eine Invariante sei. Eines Beweises für diese Behauptung bedürfen sie zunächst nicht, sondern sie betrachten sie als ein „Postulat", d. h. eine „Annahme, die eines strengen Beweises entbehrt, aber auf Grund von Tatsachen oder — was hier vorzuliegen scheint — von praktischen Erwägungen gesetzt werden muß".

§ 2. Der Umstand, daß diese landläufige Definition der vollen Schärfe entbehrt, soll hier nicht weiter erörtert werden. Die Beobachter P_1 und P_2 verzichten ebenfalls hierauf und machen sich sofort an die Rechenarbeit. Sie suchen also, anders ausgedrückt, nach Transformationsformeln, die die Koordinaten des Systems K_1 in die des Systems K_2 überführen, derart, daß in jedem System w denselben Wert hat, d. h. es muß
$$dx_1/dt_1 = dx_2/dt_2 = c \tag{4}$$
werden. Sie machen zunächst den Probeansatz
$$a\,dx_2 = dx_1 - b\,dt_1, \tag{5}$$
$$f\,dt_2 = dt_1 - g\,dx_1. \tag{6}$$
(5) durch (6) dividiert gibt
$$\frac{a}{f}\,\frac{dx_2}{dt_2} = \frac{dt_1\left(\frac{dx_1}{dt_1} - b\right)}{dt_1\left(1 - g\,\frac{dx_1}{dt_1}\right)}. \tag{7}$$

Verlangt man zunächst, daß (5), (6) und (7) der Beziehung (4) genügen (Invarianz von c), so wird (7)

$$\frac{a}{f} \cdot g \cdot c^2 + \left(1 - \frac{a}{f}\right) c - b = 0. \tag{8}$$

Dies ist die eine Bedingungsgleichung. Verlangt man aber auch, was unbedingt erforderlich ist, daß die Bewegungen von P_1 und P_2 in den Systemen K_2 und K_1 entgegengesetzt gleich sind, so hat man in (7) unter x_1 bzw. x_2 die Koordinaten von P_1 im System K_1 bzw. K_2 zu verstehen, d. h. es muß

$$dx_1/dt_1 = 0 \quad \text{und} \quad dx_2/dt_2 = v \tag{9}$$

gesetzt werden. Dies in (7) eingesetzt liefert

$$b = -\frac{a}{f} v. \tag{10}$$

In den Gleichungen (8) und (10) haben wir für die vier unbekannten Koeffizienten a, b, f, g zwei Bedingungsgleichungen. Man darf also zunächst die weitere willkürliche Beziehung

$$a = f \tag{11}$$

auferlegen, womit die Formeln sehr viel einfacher werden. Damit werden nämlich (8) und (10) zu

$$g c^2 = b$$

und

$$b = -v. \tag{12}$$

Also ist

$$g = -\frac{v}{c^2}. \tag{13}$$

In den so reduzierten Bedingungsgleichungen (12) und (13) kommt weder a noch f vor, nur muß $a = f$ sein. Es bleibt also erlaubt, statt $a = f$ die willkürliche Funktion $f(v, c)$ von v und c einzusetzen. Dadurch werden (5) und (6) zu

$$f(v, c)\, dx_2 = dx_1 + v\, dt_1, \tag{14}$$

$$f(v, c)\, dt_2 = dt_1 + \frac{v}{c^2} \cdot dx_1. \tag{15}$$

Diese beiden Formeln erfüllen, wie ihre Herleitung beweist, als verallgemeinerte „differentielle" Lorentztransformation die beiden gestellten Forderungen. Integriert man sie (v und c sind als konstante Größen vorausgesetzt) mit der Bedingung, daß in jedem System x zugleich mit t Null wird, so folgt

$$x_2 = \frac{x_1 + v t_1}{f(v, c)} \tag{16}$$

und

$$t_2 = \frac{t_1 + \frac{v}{c^2} x_1}{f(v, c)}, \tag{17}$$

d. h. wir haben die „endliche“ Lorentztransformation, genau wie sie z. B. bei W. Pauli jr., Enc. Math. Wiss. **5** (2), 555 (Formel 1 a), steht, mit dem Unterschied, daß dort statt der willkürlichen Funktion $f(v, c)$ die spezielle $\sqrt{1 - v^2/c^2}$ steht[1]).

Die Ableitung der inversen Formel erübrigt. Wir haben damit eine Verallgemeinerung der Lorentztransformation auch insofern, als c an sich mit der Lichtgeschwindigkeit nichts zu tun hat, sondern einfach die Translationsgeschwindigkeit eines dritten Punktes in einem festen Koordinatensystem der alten Mechanik bedeutet.

§ 3. Nebenbei sei darauf hingewiesen, daß bekanntlich die Relativitätstheorie[2]) lehrt: „wenn c die Lichtgeschwindigkeit ist, so ist $c + v = c$“. Logischerweise muß dann auch $c - v = c$ sein und $\sqrt{1 - v^2/c^2} = \frac{1}{c}\sqrt{(c+v)(c-v)}$ wird $= 1$, d. h. dieser für alle weiteren Spekulationen, insbesondere für die Gleichsetzung der Speziellen Relativitätstheorie mit der Hypothese der Massenveränderlichkeit so wichtige Faktor $\sqrt{1 - \beta^2}$ $\left(\beta = \frac{v}{c}\right)$ würde damit eo ipso aus den Transformationsformeln verschwinden. In der klassischen Kinematik würde die Gleichung $c + v = c$ entweder $v = 0$ oder $c = \infty$ oder einen Nonsens bedeuten. Da aber $c \cong 3 \cdot 10^{10}$ cm/sec, v für die Erde $\cong 3 \cdot 10^6$ cm/sec beträgt, so könnte man den Ausdruck $c \pm v = c$ schließlich dahin auslegen, daß der mittlere Fehler von c etwa 30 km/sec sei, was ja auch ungefähr zutrifft.

§ 4. Sind nun die Beobachter P_1 und P_2 von vornherein überzeugte Anhänger der Relativitätstheorie, so werden sie das Ergebnis ihrer Formeln dahin auslegen: „Eine allgemeine Zeit gibt es nicht, denn wir dürfen Q als emittiertes Lichtquant betrachten und die ‚Zeit‘ ist nur durch ‚Lichtsignale‘ zu ermitteln. Folglich ist die aus den Formeln (14) und (15) bzw. (16) und (17) folgende Zeit die ‚richtige Zeit‘. Wenn unsere physischen Uhren nicht genau ebenso gehen, so gehen sie eben ‚falsch‘ und wir müssen sie entsprechend korrigieren.“

§ 5. Der Nichtrelativist wird dagegen einwenden: „Nirgends ist bewiesen, daß man die Zeit lediglich durch Lichtsignale eines relativ zur

1) Dort steht ferner: x, t statt x_2, t_2 und x', t' statt x_1, t_1.
2) Vgl. W. Pauli, a. a. O., S. 561.

Verbindungslinie zweier Beobachter bewegten Lichtquants festlegen kann. Man kann sich auch nach einer Lichtquelle umsehen, von der man in der Praxis annehmen darf, daß sie von jedem der Beobachter jeweils denselben Abstand hat." Diese Bedingung erfüllt für Punkte des Sonnensystems hinreichend genau ein Fixstern mit kleiner Parallaxe, der in einer Richtung senkrecht zur relativen Bewegung von P_1 und P_2 steht. Durch Gedankenexperiment läßt sich übrigens eine Lichtquelle denken, die dauernd genau senkrecht auf der Mitte der Linie $P_1 P_2$ stände. Ihre Lichtsignale würden eine von der relativen Bewegung von P_1 und P_2 völlig unabhängige Zeit liefern, nämlich die klassische absolute, wie wir sie aus Fixsternkulminationen ableiten, unter der Voraussetzung, daß die Erdrotation konstant sei. Der Nichtrelativist wird auch geltend machen, daß man seit mehr als 200 Jahren imstande ist, den Einfluß der endlichen Lichtgeschwindigkeit aus den astronomischen Beobachtungen auszuschalten.

§ 6. Die beiden Relativisten P_1 und P_2 verzichten jedoch auf diese alten Methoden; man kann sagen: sie „fingieren eine gewisse Naivität", indem sie behaupten, es seien nur relative Bewegungen festzustellen. Wenn letzteres wirklich zuträfe, so wäre jedoch eine scharfe Bahnbestimmung der Himmelskörper, bei der die Lichtgeschwindigkeit ausgeschaltet wird, unmöglich, da wir den mit der Planetenaberration behafteten Gestirnsort von dem von ihr befreiten gar nicht unterscheiden könnten. Ein jeder der beiden Relativisten P_1 und P_2 mißt nämlich die Zeit statt nach Fixsternkulminationen nach der relativen Bewegung des anderen, da sie beide der Meinung sind, es bestehe zwischen Raum und Zeit eine zwingende Bedingungsgleichung, in der v und c als Parameter auftreten. Sie messen somit eigentlich die scheinbaren (nach dem Dopplerschen Prinzip in bekannter Weise durch die Relativbewegung modifizierten) Wellenlängen bestimmter Spektrallinien, ermitteln hieraus und aus der Beziehung „Frequenz gleich Lichtgeschwindigkeit durch gemessene Wellenlänge" die Frequenz und stellen ihre Uhren nach dieser Frequenz ein, die aber eigentlich nur eine Scheinfrequenz ist. Wenn sie weiterhin annehmen, daß nunmehr ihre Uhren „richtig" gehen, so ist für sie damit die Invarianz der Lichtgeschwindigkeit für beliebig bewegte („galileische")[1]) Koordinatensysteme „erwiesen".

[1]) Weshalb die Relativitätstheorie gerade die gleichförmig bewegten Koordinatensysteme „galileisch" genannt hat, ist schwer verständlich, da doch gerade Galilei sich als einer der ersten Physiker mit beschleunigten Bewegungen beschäftigt hat.



Über ihre Maßstäbe, deren Länge ja ebenfalls von v und c abhängen müßte, können sie unmöglich etwas Bestimmtes aussagen, da eben die Abstände der Himmelskörper nicht mit Maßstäben, sondern nur aus der Beobachtung von Winkelkoordinaten und nachheriger Rechnung auf Grund der Euklidischen Geometrie bestimmt werden können und selbst auf diesem Wege ein Unterschied von $\frac{1}{10^8}$ des Betrages nicht zu ermitteln wäre.

§ 7. Sind aber die beiden Beobachter P_1 und P_2 Anhänger der klassischen Mechanik, so können sie immerhin ebenfalls die Transformationsformeln (14), (15), (16), (17) aufstellen. Aber sie werden sich sagen: „t_1 und t_2 stellen keineswegs die Zeit an sich dar, sondern sind lediglich Hilfsvariable, die an Stelle der absoluten Zeit der Wirklichkeit eingeführt werden können, falls man der Relativgeschwindigkeit eines dritten Punktes Q relativ zu zwei anderen P_1 und P_2 in deren Koordinatensystemen denselben Wert zuteilen will. Wir wissen, daß dies der Wirklichkeit der Natur nicht entspricht, denn wir haben dieses ‚Als ob‘ lediglich durch mathematische Operationen künstlich herbeigeführt. Wir denken aber gar nicht daran, unsere Uhren nach den Formeln (14), (15), (16), (17) einzustellen, und von selbst tun sie dieses natürlich erst recht nicht, da die Schwingungen des Pendels oder der Unruhe naturgemäß unabhängig von Relativbewegungen sein müssen. Die mehrfach genannten Formeln, in denen, rein formal betrachtet, v sogar größer sein könnte als c, stellen keine Realität, nicht die Physik der Natur dar, sondern eine Physik des ‚Als ob‘, eine Physik willkürlicher mathematischer Konstruktion.“

§ 8. Es liegt auf der Hand, daß die „endliche“ Lorentztransformation (16) und (17) und damit die Spezielle Relativitätstheorie unanwendbar wird, sobald krummlinige und ungleichförmige Bewegungen in Betracht kommen. Der Einsteinschen Theorie ist denn auch alsbald vorgeworfen worden, daß sie „nur für gleichförmig translatorisch bewegte Körper anwendbar ist und eine Erweiterung auf ungleichförmig und rotatorisch bewegte Körper nicht möglich erscheint“ [1]).

Derartige Bemängelungen gaben überhaupt wohl den Anlaß, daß Einstein später an die Stelle seiner bisherigen Theorie etwas ganz anderes setzte, nämlich die „Allgemeine Relativitätstheorie“, die aber

---

[1]) P. Drude, Lehrbuch d. Optik, 3. Aufl., von E. Gehrcke, 1912, S. 446, 469, gemäß E. Gehrcke, Verh. d. D. Phys. Ges. **13**, 665, 990, 1911 und **14**, 294, 1912.



bei genauerer Betrachtung keine direkte Verallgemeinerung der nunmehr als „speziell“ bezeichneten ersten Theorie ist, sondern eine ganz neue, eigenartige Gravitationstheorie, die von einer ganz anderen Grundlage ausgeht. Unter Heranziehung der Tensoranalysis stellt sie bekanntlich die Gravitationserscheinungen als Folgeerscheinungen einer ad hoc erdachten Metrik des vierdimensionalen Raumes dar. Sie ist bis auf kleine Größen von der Ordnung des Quadrats der Aberrationskonstante (10^{-8}) in Übereinstimmung mit der Newtonschen Theorie, weil eben in die an sich viel allgemeineren Formeln der Allgemeinen Relativitätstheorie spezielle Substitutionen eingeführt wurden, durch die in jener Annäherung die Newtonsche Theorie dargestellt wird. Im Gegensatz zu der Speziellen Relativitätstheorie haben sich die Philosophen so gut wie nicht mit der Allgemeinen Relativitätstheorie befaßt, vermutlich deshalb, weil es sich bei letzterer nur um ein spezielles Problem der Astronomie handelt, während die Spezielle Relativitätstheorie das sehr allgemeine Problem „Raum und Zeit“ angeschnitten hatte.

§ 9. Daß die Hypothese der Massenveränderlichkeit (infolge translatorischer Bewegung), die vielfach mit der Speziellen Relativitätstheorie identifiziert wird, ebenfalls etwas ganz anderes ist als diese, liegt auf der Hand [1]), weil in der Speziellen Relativitätstheorie der Begriff „Masse“ ursprünglich überhaupt nicht vorkommt. Ich würde hierauf nicht zurückkommen, wenn nicht neuerdings immer wieder die Ablenkung schnell bewegter Elektronen im elektrischen und im magnetischen Felde als „physikalischer Beweis“ der Relativitätstheorie angeführt würde. Tatsächlich aber besagen die bekannten Versuche [2]) (Kaufmann, Bucherer, Wolz, Lenard) einfach, daß

$$\frac{e}{m} = \sqrt{1 - \frac{v^2}{c^2}} \cdot 1{,}768 \cdot 10^8 \text{ int. Coul. } g^{-1} \tag{18}$$

ist, indem e die Einheitsladung $= 1{,}592 \,.\, 10^{-19}$ int. Coul. und m die Masse des Elektrons $= 9{,}02 \,.\, 10^{-28}$ g ist.

In der Lorentztransformation dagegen ist der Faktor $\sqrt{1 - \frac{v^2}{c^2}}$ anscheinend aus der Diskussion des Michelsonversuchs entstanden [3]). Die

[1]) Vgl. Näheres ZS. f. Phys. **35**, 7 ff., 1925.

[2]) Vgl. die Zusammenstellung alles Hierhergehörigen bei Fr. Wolf, Die schnellbewegten Elektronen, 1925. Hinzuzufügen wäre allenfalls Ch. E. Guye und Ch. Lavanchy, C. R. **161**, 52, 1915.

[3]) Vgl. H. A. Lorentz, Das Relativitätsprinzip, bearbeitet von W. H. Keesom, 1914, S. 3 und H. A. Lorentz, The Theory of electrons, 1909, S. 193.



„endliche" Lorentztransformation verliert natürlich im Gravitationsfelde, d. h. sobald krummlinige Bewegungen auftreten, „ihren Sinn", weil sie eben nur mit endlichen geraden Linien arbeitet.

§ 10. Dagegen läßt sich die obige verallgemeinerte „differentielle" Lorentztransformation (14) und (15) sehr gut auch auf krummlinige Bewegungen anwenden, die die Folgeerscheinungen eines Gravitationsfeldes sind. Damit gelangt man zu einer tatsächlichen Verallgemeinerung der Speziellen Relativitätstheorie.

Setzen wir z. B. voraus, P_1 stelle einen Beobachter auf der Erde, P_2 einen auf dem Mars vor, beide Planeten punktförmig gedacht, so können die Formeln (14) und (15) beibehalten werden. Nur muß man sich zunächst die positive x-Achse des Beobachters P_1 fortgesetzt nach dem Mars gerichtet denken, d. h. das Koordinatensystem, auf das (14) und (15) bezogen sind, ist nicht mehr im Raume „fest", sondern rotiert mit einer der geozentrischen Bewegung des Mars entsprechenden Geschwindigkeit um P_1. Den Punkt Q muß man folgerichtig mitrotieren lassen. Es bringt durchaus keine unüberwindlichen mathematischen Schwierigkeiten mit sich, die Koordinaten dieses ungleichförmig rotierenden Koordinatensystems auf solche eines „festen", d. h. nach dem Frühlingspunkt orientierten Achsenkreuzes zu transformieren. Allerdings werden die Transformationsformeln, die in ihrer strengen Form die elliptischen Elemente beider Planetenbahnen enthalten müssen, nicht sehr einfach ausfallen, selbst wenn zur Vereinfachung angenommen wird, daß beide Bahnen kreisförmig seien und in derselben Ebene liegen.

§ 11. Weiterhin ist die relative Geschwindigkeit Erde minus Mars auch unter diesen vereinfachenden Voraussetzungen nicht mehr gleichförmig, sondern sie geht offenbar für die Augenblicke der Marsopposition und der Marskonjunktion durch die Null und erreicht in den Quadraturen ihren größten positiven bzw. negativen Wert. Der Betrag dieses Wertes ist, wie eine einfache Rechnung zeigt, in astronomischem Maße gleich $2\pi\left(\frac{1}{T_e}-\frac{1}{T_m}\right)$, worin T_e das siderische Jahr, T_m die siderische Umlaufszeit des Mars in mittleren Sonnentagen ist. In km/sec umgerechnet ergibt dies 14 km/sec, so daß also v in (14) und (15) zwischen -14 und $+14$ km/sec schwankt. Für kreisförmige Bahnen in derselben Ebene wäre allgemein:

$$v = k \cdot \sin(l-l') \cdot (\sqrt{a'}-1) \cdot \left[1 - 2\cos\frac{l-l'}{a'} + \frac{1}{a'^2}\right]^{-1/2}, \quad (19)$$

worin k die Gaußsche Konstante, a' der Halbmesser der Marsbahn in astronomischen Einheiten, l die heliozentrische Länge der Erde, l' die des Mars ist. Bei Berücksichtigung der Bahnexzentrizitäten und der Neigung der Marsbahn wird natürlich der Ausdruck erheblich verwickelter. Grundsätzliche Schwierigkeiten sind aber auch hier nicht vorhanden. Allerdings wird die Integration von (14) und (15), um daraus die den Beziehungen (16) und (17) entsprechenden Transformationsformeln zu gewinnen, sich recht mühsam gestalten. Sie ist aber jedenfalls dann durchaus nicht unmöglich, wenn sie für jede gegenseitige Stellung von Mars und Erde getrennt ausgeführt wird.

§ 12. Das allgemeine Ergebnis aber ist folgendes, und zwar ist es eine unbedingt zwingende Folgerung aus der Speziellen Relativitätstheorie, die anderenfalls unhaltbar wäre: In der Marsopposition und -konjunktion fällt die Zeit der Einsteinschen Theorie mit der der klassischen Mechanik zusammen. Im übrigen aber ist der Ablauf der Relativzeit einem reichlich verwickelten Wechsel unterworfen, der von der Stellung des Mars relativ zur Erde abhängt, oder, anders ausgedrückt, der Ablauf der Relativzeit ist eine periodische Funktion der elliptischen Elemente der Erdbahn und der Marsbahn, deren Mittelwert aber offenbar die Zeit der klassischen Mechanik ist.

§ 13. In genau derselben Weise wäre jedoch der Beobachter P_1 gezwungen, neben der eben betrachteten Marsrelativzeit eine analoge Venuszeit, Jupiterzeit[1]) usw. in Betracht zu ziehen, so daß er mit Einschluß der Planeten und vollends der Kometen mehrere Hunderte solcher Relativzeiten studieren müßte, die sich sämtlich auf das Relativitätsprinzip berufen würden.

Der Versuch, eine Uhr nach diesen verschiedenen Relativzeiten laufen zu lassen, wäre offenbar aussichtslos, und wenn er dennoch gelänge, so müßte der Beobachter P_1 zu dem merkwürdigen Schluß gelangen, daß die Rotationsgeschwindigkeit der Erde von den Aspekten der Planeten abhinge[2]).

§ 14. Schließlich aber müßte P_1 offenbar zwingend zu der Erkenntnis gelangen, daß das über alle diese Relativzeiten und über einen

---

[1]) Bei Neptun wäre z. B. die Schwankung von v beiderseits der Null ± 27 km/sec mit einer Periode von mehr als 160 Jahren.

[2]) Eine ähnliche mangelhafte Relativzeit, die aber wenigstens nur von den Elementen der Erdbahn abhängt, war die „wahre Sonnenzeit“, die bekanntlich sehr lange im praktischen Gebrauch gewesen ist. Mangelhaft war sie, weil ihr Ablauf ungleichförmig war. Sie durch die um eine Konstante korrigierte Sternzeit (die „mittlere Sonnenzeit“) ersetzt zu haben, war ein Kulturfortschritt.



genügend langen Zeitraum gebildete Mittel genau der Zeit der klassischen Mechanik entspräche. Er müßte also die Lehre von der gegenseitigen Abhängigkeit von Raum und Zeit aufgeben, weil es mindestens ebenso viele Differenzen von Raumkoordinaten als beobachtete Himmelskörper geben muß, folglich auch ebenso viele „Zeiten" geben müßte. Die Beziehung zwischen Raum und Zeit, wie sie die Spezielle Relativitätstheorie verlangt, erweist sich als keine eindeutige, sobald man sie auf Himmelsbeobachtungen anwendet. Die direkte eigentliche Verallgemeinerung der Speziellen Relativitätstheorie führt also zur Auflösung der Relativitätstheorie überhaupt.

§ 15. Der Relativist wird hierauf entgegnen: „In diesem Bereich gilt eben die Spezielle Relativitätstheorie nicht, sondern nur die Allgemeine." Darauf muß der Nichtrelativist antworten:

„Somit hat also die Spezielle Relativitätstheorie ihren Zweck damit erfüllt, daß sie eine der mathematisch möglichen Deutungen des negativen Erfolges des Michelsonversuches und das grundlegende Axiom einer neuen (nicht Euklidischen) Geometrie darstellt, die aber im Gravitationsfelde gar nicht mehr anwendbar ist. Der Nichtrelativist kann sich also darauf beschränken, sich mit der Allgemeinen Relativitätstheorie auseinanderzusetzen, die zwar behauptet, genauer zu sein als die Newtonsche Gravitationstheorie, aber den Beweis dafür nicht liefern kann. Denn die Darstellung des Leverriereffekts[1]) hat sich als unhaltbar erwiesen. Es ist irreführend, wenn der naturwissenschaftliche Relativismus der Newtonschen Gravitationstheorie nicht mehr zubilligt, als sie habe die Bewegungen der Himmelskörper ‚mit großer Genauigkeit dargestellt', wobei stillschweigend gemeint ist, die Einsteinsche Gravitationstheorie habe die absolute Genauigkeit erreicht."

Ludwigsburg, 1. Mai 1927.

---

[1]) E. Grossmann, Astr. Nachr. **219**, 41 und 195, 1921.

Die experimentelle Begründung des dritten Hauptsatzes der Thermodynamik und seiner Verallgemeinerung.

Von Nikolaus v. Kolossowsky in Leningrad.

(Eingegangen am 7. April 1927.)

Man kann das Nernstsche Wärmetheorem wie auch seine Verallgemeinerung auf alle Aggregatszustände aus der experimentell begründeten Formel $\left(\frac{dp}{dT}\right)_{T=0} = 0$ ableiten.

Bezeichnungen:

- λ Verdampfungswärme.
- σ Sublimationswärme.
- ϱ Schmelzwärme.
- S_g Entropie im gasförmigen (oder dampfförmigen) Zustand.
- S_{fl} Entropie im flüssigen Zustand.
- S_f Entropie im festen Zustand.
- C_{pg} spezifische Wärme des Gases (oder Dampfes) bei konstantem Druck.
- C_g' spezifische Wärme des gesättigten Dampfes.

Die Beobachtungen zeigen uns, daß der Dampfdruck verschiedener Stoffe mit abnehmender Temperatur rasch abfällt und für mehrere Substanzen schon bei Temperaturen, die bedeutend höher als der absolute Nullpunkt, fast ganz verschwindet. Wie Keesom unlängst gezeigt hat[1], gilt diese Tatsache ganz allgemein; ja der Dampfdruck des Heliums, dessen kritische Temperatur nur um etwa 5° höher als der absolute Nullpunkt liegt, ist bei etwa 1° abs. gleich Null. Der Dampfdruck kann selbstverständlich weiterhin nicht ansteigen, denn solches Anwachsen würde negative Werte der Verdampfungswärme erfordern, wie uns die Clausius-Clapeyronsche Formel

$$\frac{d \ln p}{dT} = \frac{\lambda}{ART^2}$$

zeigt. Demnach können, wenn λ stets positiv ist, die Ableitung $\frac{d \ln p}{dT}$ und folglich auch die Ableitung $\frac{dp}{dT}$ nur positiv sein.

Darum kann man folgenden Satz formulieren: Beim absoluten Nullpunkt fällt die Tangente an der Dampfdruckkurve mit der Temperaturachse zusammen, das heißt:

$$\lim \left(\frac{dp}{dT}\right)_{T=0} = \lim \left(\frac{d \ln p}{dT}\right)_{T=0} = 0,$$

[1] W. H. Keesom, C. R. **183**, 189, 1926.

und die Clausius-Clapeyronsche Formel gibt uns

$$\lim\left(\frac{d\ln p}{dT}\right)_{T=0} = \lim\left(\frac{\lambda}{ART^2}\right)_{T=0} = 0.$$

Aber dieser Gleichung kann nur dann genügt sein, wenn die folgenden Bedingungen erfüllt sind:

$$\lim\ (\lambda)_{T=0} = 0, \tag{1}$$

$$\lim\left(\frac{\lambda}{T}\right)_{T=0} = 0, \tag{2}$$

$$\lim\left(\frac{\lambda}{T^2}\right)_{T=0} = 0. \tag{3}$$

Die Formel (1) erlaubt uns, folgende Theoreme zu formulieren:

I. Der Grenzwert der Verdampfungswärme verschwindet beim absoluten Nullpunkt.

Wenn wir nun die Formeln (2) und (3) mit der thermodynamischen Gleichung

$$\frac{\lambda}{T} = S_g - S_{fl} \tag{4}$$

vergleichen, so erhalten wir

$$\lim\,(S_g - S_{fl})_{T=0} = 0, \tag{5}$$

$$\lim\left(\frac{S_g - S_{fl}}{T}\right)_{T=0} = 0, \tag{6}$$

das heißt:

II. Der Grenzwert der Entropiedifferenz zwischen dem dampfförmigen und dem flüssigen Zustand des homogenen Körpers verschwindet beim absoluten Nullpunkt.

III. Der Grenzwert des Verhältnisses der Entropiedifferenz zwischen dem dampfförmigen und dem flüssigen Zustand des homogenen Körpers zur absoluten Temperatur verschwindet beim absoluten Nullpunkt.

In ganz gleicher Weise können wir auch Sublimationsprozesse betrachten und folgende Theoreme aufstellen:

IV. Der Grenzwert der Sublimationswärme verschwindet beim absoluten Nullpunkt:

$$\lim\,(\sigma)_{T=0} = 0. \tag{7}$$

V. Der Grenzwert der Entropiedifferenz zwischen dem dampfförmigen und dem festen Zustand des homogenen Körpers verschwindet beim absoluten Nullpunkt:

$$\lim\left(\frac{\sigma}{T}\right)_{T=0} = \lim\,(S_g - S_f)_{T=0} = 0. \tag{8}$$

VI. Der Grenzwert des Verhältnisses der Entropiedifferenz zwischen dem gasförmigen und dem festen Zustand des homogenen Körpers zur absoluten Temperatur verschwindet beim absoluten Nullpunkt:

$$\lim \left(\frac{\sigma}{T^2}\right)_{T=0} = \lim \left(\frac{S_g - S_f}{T}\right)_{T=0} = 0. \tag{9}$$

Vergleicht man nun die Formeln (1) und (7), (5) und (8), (6) und (9) miteinander, so findet man die zwei Grundgleichungen des Nernstschen Wärmetheorems:

$$\lim (\sigma - \lambda)_{T=0} = \lim (\varrho)_{T=0} = 0, \tag{10}$$

$$\lim (S_{fl} - S_f)_{T=0} = 0, \tag{11}$$

und auch noch eine neue Beziehung:

$$\lim \left(\frac{S_{fl} - S_f}{T}\right)_{T=0} = 0, \tag{12}$$

das heißt:

VII. Der Grenzwert des Verhältnisses der Entropiedifferenz zwischen dem flüssigen und dem festen Zustand des homogenen Körpers zur absoluten Temperatur verschwindet beim absoluten Nullpunkt.

Benutzt man endlich die thermodynamische Formel

$$\frac{\lambda}{T} = C_{pg} - C'_g,$$

so erhält man für den absoluten Nullpunkt

$$\lim (C_{pg})_{T=0} = \lim (C'_g)_{T=0}. \tag{13}$$

VIII. Die spezifische Wärme des Dampfes bei konstantem Druck und die spezifische Wärme des gesättigten Dampfes sind beim absoluten Nullpunkt einander gleich. Folglich ist die spezifische Wärme C'_g nicht unendlich negativ.

Aus dem oben angeführten experimentell begründeten Satze folgt also eine Reihe von Theoremen, welche auch das Nernstsche Wärmetheorem einschließen. Aus diesen neuen Theoremen fließen einige weitere thermodynamische Folgerungen, auf welche ich später zurückkommen werde.

Die ersten Grundlagen dieser Arbeit sind in meiner Notiz in „Comptes Rendus“ und hauptsächlich in meiner Antwort auf eine Kritik von Herrn J. J. van Laar in „Journal de chimie physique“ gegeben[1]).

Leningrad, Lehrstuhl f. chem. Thermodynamik a. d. Universität,
3. April 1927.

[1]) Die letzteren befinden sich im Druck.

Die Elektronenaffinität des Wasserstoffs und die Dichten der Alkalihydride.

Von **J. Kasarnowsky** und **M. Proskurnin** in Moskau.

(Eingegangen am 9. April 1927.)

Bei der Berechnung der Elektronenaffinität des Wasserstoffs entstand ein Widerspruch mit den von Moissan bestimmten Dichten von Alkalihydriden, indem sowohl die Gitterenergien der übrigen Hydride, als auch die Additivitätsbeziehungen für die Molekularvolumina auf viel höhere Dichten hinwiesen. Eine Neubestimmung ergab für die Dichten von NaH und KH tatsächlich die erwartete Größenordnung. Die damit gewonnenen Gitterenergien von NaH und KH lieferten den Wert $E_H = -1$ kcal, der in guter Übereinstimmung mit dem Ergebnis einer halb modellmäßigen Rechnung von Pauling steht.

Bei einem kürzlich unternommenen Versuch, die Elektronenaffinität des Wasserstoffs zu berechnen[1]), wurden Bedenken — sowohl experimenteller als theoretischer Art — gegen die von Moissan[2]) (nach der Schwebemethode) ermittelten Dichten der Alkalihydride (mit Ausnahme von LiH) erhoben. Sowohl die aus den Dichten von LiH, CaH_2 und BaH_2 abgeleiteten Gitterenergien dieser Hydride, als auch die Additivitätsbeziehungen für die Molekularvolumina, wiesen bei NaH und KH auf Dichten von der Größenordnung ~ 1,5, während Moissan 0,92 bzw. 0,8 fand. Trotzdem Hüttig und Brodkorb[3]) den Moissanschen Wert für Natriumhydrid auf roentgenometrischem Wege zu bestätigen glaubten, erschienen diese Bedenken so schwerwiegend, daß wir zur Klärung des Widerspruches eine sorgfältige Neubestimmung für wünschenswert hielten. Als sichere Methode kommt hier in erster Linie die pyknometrische in Betracht. Wegen der hohen Zersetzlichkeit der Alkalihydride entsteht dabei die Bedingung, sämtliche Operationen unter Ausschluß von Luft und Feuchtigkeit vornehmen zu können. Die gewählte Apparatur gestattete, das aus Alkalimetall und Wasserstoff gebildete Hydrid unter Wahrung der Wasserstoffatmosphäre in das mit einem Hahn versehene Pyknometer (von 2 cm³ Rauminhalt) zu befördern, wonach dann zur Dichtebestimmung geschritten werden konnte[4]). Als Pyknometerflüssigkeit diente Cyklohexan, das längere Zeit über Kalium und schließlich im

---

[1]) J. Kasarnowsky, ZS. f. Phys. **38**, 12, 1926.

[2]) H. Moissan, C. R. **134**, 18, 72, 1902; **136**, 587, 1903.

[3]) Brodkorb, Diss. Jena, 1926; zitiert nach G. Joos und G. F. Hüttig, ZS. f. Phys. **40**, 331, 1926.

[4]) Eine ausführlichere Beschreibung erscheint in der ZS. f. anorg. Chem.

Pyknometer selbst über dem Hydrid getrocknet wurde[1]). Die vermutete Fehlerquelle der Moissanschen Messungen — Anhängen von Wasserstoffbläschen — wurde wirklich festgestellt, konnte aber leicht vermieden werden. Nach der Dichtebestimmung wurde zur Sicherheit eine vollständige Analyse des Hydrids durchgeführt.

Für die Dichten von Natriumhydrid und Kaliumhydrid ergab sich tatsächlich die erwartete Größenordnung. Tabelle 1 enthält eine Zusammenstellung der älteren und neuen Daten.

Tabelle 1. Dichten der Alkalihydride.

Salz	Moissan (Schwebemethode)	Hüttig und Brodkorb (Roentgenometrisch)	Kasarnowsky und Proskurnin (Pyknometrisch)
NaH	0,92	0,927	1,40 ± 0,03
KH	0,8	—	1,47 ± 0,03

Die Werte von Moissan sowie diejenigen von Hüttig und Brodkorb[2]) sind also viel zu niedrig[3]). Somit fällt aber auch der mit ihrer Hilfe von Joos und Hüttig[4]) gefundene Wert $E_H = 30$ kcal.

Prüfen wir nun anhand der neu gewonnenen Daten den früher abgeleiteten Wert für die Elektronenaffinität des Wasserstoffs $E_H = -22 \pm$ etwa 20 kcal[5]). Für die Gitterenergien der Alkalihydride mit einem Steinsalzgitter gilt, wie wahrscheinlich gemacht wurde[5]), die Bornsche Gleichung

$$U = 545 \sqrt[3]{\frac{\varrho}{M}} \text{ kcal.} \tag{1}$$

Wir bekommen damit

$$U_{NaH} = 545 \sqrt[3]{\frac{1,40}{24,0}} = 211 \text{ kcal}$$

$$U_{KH} = 545 \sqrt[3]{\frac{1,47}{40,1}} = 181 \text{ kcal}.$$

1) Siehe K. Moers, ZS. f. anorg. Chem. **113**, 179, 1920.

2) Die Ursache der Diskrepanz bei der roentgenometrischen Bestimmung bleibt vorläufig unklar. Vgl. hierzu J. Bijvoet und A. Karssen, Kon. Akad. Wetensch. **31**, 49, 1922.

3) Eine Untersuchung von Rubidium- und Cäsiumhydrid ist in Angriff genommen.

4) G. Joos und G. F. Hüttig, ZS. f. Phys. **40**, 331, 1926.

5) J. Kasarnowsky, l. c.

Aus dem Kreisprozeß ergibt sich dann

$$E_{\mathrm{H}} - D_{\mathrm{H}} = Q_{\mathrm{NaH}} + S_{\mathrm{Na}} + J_{\mathrm{Na}} - U_{\mathrm{NaH}} = 17 + 26 + 117 - 211 = -51 \text{ kcal}$$
$$E_{\mathrm{H}} - D_{\mathrm{H}} = Q_{\mathrm{KH}}{}^{1)} + S_{\mathrm{K}} + J_{\mathrm{K}} - U_{\mathrm{KH}} = 9 + 23 + 99 - 181 = -50 \text{ kcal.}$$

Die Übereinstimmung untereinander, aber auch mit dem früher aus den Gitterenergien von LiH, CaH_2 und BaH_2 erhaltenen Wert $E_{\mathrm{H}} - D_{\mathrm{H}} = -62$ kcal, ist sehr befriedigend, wenn man bedenkt, daß die benutzten Sublimationswärmen von Li, Ca, Ba mit einem Fehler von etwa 10 kcal behaftet sein können. Wir müssen jedoch dem Werte — 51 kcal ein weit höheres Gewicht beilegen, weil der Absolutfehler bei der Berechnung der Gitterenergie der Erdalkalihydride größer ist und die Einzeldaten zum Teil weniger sicher sind. Mit $D_{\mathrm{H}} = 40$ kcal folgt $E_{\mathrm{H}} = -11$ kcal. Nehmen wir aber für die Dissoziationsarbeit des Wasserstoffs den neuen spektroskopischen Wert $D_{\mathrm{H}} = 50$ kcal, der sich zu bewähren scheint[2]), so erhalten wir

$$E_{\mathrm{H}} = -1 \text{ kcal.}$$

Die Elektronenaffinität des Wasserstoffs liegt also in der Nähe von Null. Eine sichere Entscheidung darüber, ob E_{H} negativ oder positiv wird, ist dann mit Hilfe thermochemischer Daten nicht mehr möglich. Kürzlich konnte aber Pauling[3]) den obigen Wert durch eine halb modellmäßige Rechnung stützen. Der genannte Verfasser behandelt die beiden Elektronen heliumartiger Atome als wasserstoffähnliche, die unter dem Einfluß der effektiven Kernladung $Z - s$ stehen, wobei ferner vorausgesetzt wird, daß die Abschirmungszahl s für Atome vom gleichen Typus dieselbe ist. Die Gesamtenergie eines solchen Atoms mit zwei äquivalenten Elektronen ist in diesem Falle gegeben durch

$$W = -27{,}08\,(Z - s)^2 \text{ Volt.}$$

Aus der Beziehung

$$J_1 + J_2 = -W$$

folgt dann, da das zweite Ionisierungspotential (J_2) durch den Ausdruck $J_2 = 13{,}54\ Z^2$ Volt bestimmt wird, die Gleichung

$$J_1 = 27{,}08\,(Z - s)^2 - 13{,}54\ Z^2 \text{ Volt} \tag{2}$$

---

1) Orientierende Messungen der Zersetzungswärme von KH durch Wasser, die von Herrn A. Monossohn ausgeführt wurden, zeigten, daß Q_{KH} zwischen 8 und 10 kcal liegen muß.

2) E. Wittmer, Phys. Rev. **28**, 1223, 1926.

3) L. Pauling, ebenda **29**, 285, 1927.



Die Abschirmungszahl s ergibt sich mit Hilfe der Gleichung (2) aus dem experimentell bestimmten ersten Ionisierungspotential des Heliums ($J_1 = 24{,}5$ Volt) zu

$$s = 0{,}295.$$

Unter der Annahme, daß dieser Wert auch für das negative Wasserstoffion gilt, findet Pauling

$$E_H = J_1 = 27{,}08\,(1 - 0{,}295)^2 - 13{,}54 = -\,0{,}08 \text{ Volt} = -\,1{,}85 \text{ kcal}.$$

Die Übereinstimmung mit dem aus den Gitterenergien von NaH und KH mit $D_H = 50$ abgeleiteten Wert $E_H = -1$ kcal ist sehr bemerkenswert. Wir dürfen daraus umgekehrt schließen, daß die Gitterenergien der Alkalihydride sich tatsächlich nach der Bornschen Gleichung (1) berechnen lassen.

Moskau, Karpow-Institut für Chemie, März 1927.

Bemerkung zu der Arbeit von K. Schaposchnikow: „Ein neues Prinzip in der Dynamik der Lichtquanten“[1]).

Von **V. S. Vrkljan** in Zagreb.

(Eingegangen am 9. Mai 1927.)

Es wird gezeigt, wie man die Gleichungen $E = h\nu$ und $g = \frac{h\nu}{c}$ für das die elliptische Polarisation des Lichtes darstellende Lichtquant, entsprechend einer unlängst erschienenen Ableitung derselben Gleichungen von K. Schaposchnikow, für das die zirkulare Polarisation des Lichtes darstellende Lichtquant finden kann.

Bekanntlich wurde unlängst von K. Schaposchnikow die Beziehung zwischen der Energie E und der Frequenz ν für das Lichtquant abgeleitet, und zwar erstens unter der Annahme, daß dem Lichtquant eine innere Energie $\frac{m c^2}{2}$ [2]) zugeschrieben sei, welche aus der Rotationsenergie und der potentiellen Energie besteht, und zweitens auf Grund seines Prinzips, nach welchem jede Beziehung, die aus der Gleichung

$$m \frac{dv}{dt} = F \quad (v < c)$$

folgt, für $v = c$ auch vom Standpunkt der Gleichung

$$c \frac{dm}{dt} = F$$

bestehen muß.

Es ist der Zweck der vorliegenden Abhandlung, die obengenannte Schaposchnikowsche Ableitung der Gleichungen $E = h\nu$ und $g = \frac{h\nu}{c}$ [3]) zu erweitern, und zwar unter der Annahme der elliptischen Schwingungen innerhalb des Lichtquants.

Zu diesem Zwecke machen wir über die Verteilung und über die inneren Schwingungen der Masse m eines Lichtquants dieselben Voraussetzungen, wie das in einer meiner früheren Abhandlung[4]) geschehen ist.

Wenn wir mit v die Geschwindigkeit eines Massenpunktes an einer bestimmten Stelle innerhalb des Lichtquants infolge elliptischer Schwingung

[1]) K. Schaposchnikow, ZS. f. Phys. **41**, 352—354, 1927.
[2]) m bedeutet die Masse des Lichtquants, c die Lichtgeschwindigkeit.
[3]) g bedeutet den Impuls eines Lichtquants.
[4]) Siehe ZS. f. Phys. **35**, 495—498, 1926.



bezeichnen, so folgt für den Mittelwert von $v^2/2$ für eine bestimmte elliptische Schwingung (nach der Substitution $2\pi\nu = \omega$)

$$\frac{\overline{v^2}}{2} = a^2\left(1 - \frac{\varepsilon^2}{2}\right)\frac{\omega^2}{2}, \tag{1}$$

wo a die große Halbachse, ε die Exzentrizität und ν die Frequenz der Schwingung bedeutet (ε und ν sind die gleichen für alle Schwingungen innerhalb eines Lichtquants).

Wenn wir uns weiter, ebenso wie in meiner schon erwähnten früheren Abhandlung, das Lichtquant in sehr schmale, koaxiale elliptische Teilringe — deren Masse durch den Ausdruck

$$dm = \varrho \,.\, 2a\sqrt{1-\varepsilon^2}\,\pi\, da\, dl \tag{2}$$

gegeben ist (ϱ ist die Dichte der Masse des Lichtquants innerhalb eines Teilringes, a ist die große Halbachse der inneren Grenzellipse des Teilringes, dl ist die Dicke des Teilringes) — zerlegt denken, so können wir analog wie K. Schaposchnikow für die innere Energie des Lichtquants setzen:

$$\frac{mc^2}{2} = \iint a^2\left(1 - \frac{\varepsilon^2}{2}\right)\frac{\omega^2}{2}\cdot \varrho\, 2a\sqrt{1-\varepsilon^2}\,\pi\, da\, dl + A. \tag{3}$$

Hier ist die Integration über alle Teilringe des Lichtquants auszuführen; sie stellt die kinetische Energie der Schwingungen dar, während A die potentielle Energie bezeichnet.

Nach dem Mittelwertsatz für Doppelintegrale kann man die Gleichung (3) schreiben:

$$\frac{mc^2}{2} = a_0^2\left(1 - \frac{\varepsilon^2}{2}\right)\frac{\omega^2}{2}\iint \varrho \cdot 2a\sqrt{1-\varepsilon^2}\,\pi\, da\, dl + A \quad (0 < a_0 < a_{\max}),$$

woraus weiter folgt, da das jetzige Doppelintegral die Masse m des Lichtquants darstellt,

$$\frac{mc^2}{2} = m a_0^2\left(1 - \frac{\varepsilon^2}{2}\right)\frac{\omega^2}{2} + A. \tag{4}$$

Analog mit K. Schaposchnikow kann man hieraus folgern, daß das Impulsmoment des Lichtquants konstant bleibt:

$$m a_0^2\left(1 - \frac{\varepsilon^2}{2}\right)\omega = \frac{h}{2\pi} \quad (h = \text{Konstante})^{1)}. \tag{5}$$

---

[1]) Auch könnte man analog mit K. Schaposchnikow schließen, daß die Konstante h eine universelle Konstante ist.

Wenden wir jetzt das Prinzip von K. Schaposchnikow an, nämlich, daß die Gleichung (5) auch bei

$$\overline{v_0^2} = a_0^2\left(1 - \frac{\varepsilon^2}{2}\right)\omega^2 = c^2$$

bestehen bleibt, so ergibt sich

$$mc^2 = \frac{h\omega}{2\pi},$$

und indem man berücksichtigt, daß $\omega = 2\pi\nu$ und $mc^2 = E =$ Energie des Lichtquants ist,

$$E = h\nu,$$

also dasselbe Resultat, wie in der obengenannten Abhandlung von K. Schaposchnikow.

Selbstverständlich kann man hieraus weiter für den Impuls g eines Lichtquants folgern:

$$g = \frac{h\nu}{c}.$$

Zusammenfassung. Es wird ein Versuch gemacht, die Schaposchnikowsche Ausführung der für das Lichtquant geltenden Relationen $E = h\nu$ und $g = \frac{h\nu}{c}$ auf elliptische Schwingungen innerhalb des Lichtquants zu erweitern.

Zagreb (S. H. S.), Mai 1927.

Über Molekülspektra des Kaliums, Natriums und K-Na-Gemisches.

Von **Peter Pringsheim** und **E. Rosen**.

(Eingegangen am 17. Mai 1927.)

Mit Hilfe eines Resonanzspektrums werden die Bandenspektra des Kaliums analysiert und das Kernschwingungsniveauschema des Kaliummoleküls angegeben. Die Kernschwingungsfrequenzen des Kaliums und des Natriums sind umgekehrt proportional ihren Ordnungszahlen, wie das vor kurzem für eine Reihe anderer Moleküle gezeigt worden ist. Die Kernschwingungsfrequenzen der den K-Na zugeschriebenen Resonanzspektra liegen in der Mitte zwischen denjenigen des Kaliums und des Natriums, und somit scheint ein neuer Beweis für ihre richtige Zuordnung erbracht.

Es hat sich gezeigt, daß die Eigenschaft, unter geeigneten Bedingungen Resonanzserien zu emittieren, allen daraufhin untersuchten zweiatomigen Molekülen zukommt. Die bisher ausführlich analysierten *R*-Serien in Jod, Na, S, Se und Te zeigen im allgemeinen analoges Verhalten, das durch die Theorie befriedigend erklärt wird; es scheint somit, daß die Ausdehnung der Untersuchung auf andere Elemente kaum etwas prinzipiell Neues bringen kann. Trotzdem war es aus zwei Gründen von Interesse, weitere Beobachtungen über die Resonanzserien der Alkalien durchzuführen; erstens, weil diese Untersuchungen Aufschluß über die bis jetzt noch nicht ganz sichergestellte Existenz von Molekülen des Typus K-Na bringen konnten, zweitens, weil es wichtig schien, die in den Gruppen V, VI und VII des periodischen Systems gefundene Beziehung zwischen den Ordnungszahlen und Oszillationsfrequenzen auch in anderen Gruppen zu verfolgen.

Resonanzspektra des Natriums. Die *R*-Serien des Natriums sind ausführlich von Wood und Hacket untersucht worden. Mit Hilfe derselben Methode, welche von einem von uns für die Elemente der sechsten Gruppe verwendet wurde [1]), gelang es, den einzelnen Linien des *R*-Spektrums ihre Quantenzahl zuzuordnen. Die erste Kernschwingungsfrequenz ergab sich zu etwa 157 cm^{-1}. Inzwischen ist eine kurze Notiz über eine Arbeit von Loomis [2]), welche sich mit demselben Gegenstand befaßt, erschienen. Aus den Angaben von Wood und Hacket berechnet Loomis für die Bandenkanten des Natriumspektrums folgende Formel:

$$\nu = 20301{,}7 + (124{,}13\, n' - 0{,}84\, n'^2) - (158{,}5\, n'' - 0{,}73\, n''^2 - 0{,}0027\, n''^3).$$

---

[1]) ZS. f. Phys. **43**, 69, 1927.

[2]) Phys. Rev. (2) **29**, 607, 1927.

Die Kernschwingungsfrequenz ist somit im Normalzustand 158,5 cm^{-1}, im erregten Zustand 124,13 cm^{-1}.

Resonanzspektrum des Kaliums. Bereits Wood und Carter[1]) haben im K-Dampf bei Erregung mit einem Zn-Bogen eine Reihe von äquidistanten Linien in Emission beobachtet; quantitative Messungen haben sie jedoch nicht ausgeführt.

Die Wiederholung ihres Versuches zeigte, daß es sich tatsächlich um ein Resonanzspektrum, erregt mit der Linie $\lambda = 6362$ Å (15713 cm^{-1}) handelt. Als Lichtquelle diente ein Zn-Bogen und dessen Anode ein Eisenstift bildete, dessen Kathode zur besseren Wärmeableitung aus einer breiten, 1 cm dicken Zinkplatte bestand. Bei 220 Volt und 10 Amp. brannte der Bogen ziemlich ruhig.

Die Fluoreszenz des K-Dampfes bei Bestrahlung mit dem Zn-Bogen fängt bei der Temperatur von 220° an merklich zu werden, bei etwa 300° ist sie am intensivsten, bei weiterer Temperaturerhöhung zieht sie sich in die Nähe der Eintrittstelle des erregenden Lichtes zurück. Das Spektrum wurde mit einem Zweiprismenspektrograph aufgenommen, die Wellenzahlen der Linien sind in der Tabelle 1 angegeben. Die Genauigkeit der Ausmessung gestattet nicht, eine quadratische Formel abzuleiten; die erste Kernschwingungsfrequenz liegt jedenfalls nahe an 90 cm^{-1}.

Tabelle 1.
R-Serie des K, erregt mit $\lambda = 6362$ Å (15713 cm^{-1}).

ν	Int.	$\Delta\nu$
15899	0	
		94
15805	2	
		92
15713	Err.	
		88
15625	3	
		87
15538	1	
		87
15451	3	
		87
15364	1	
		88
15276	2	
		86
15190	0	
		88
15102	0	
		86
15016	1	

Mit Hilfe des Resonanzspektrums gelang es auch, das gesamte Bandenspektrum, das sowohl in Absorption wie in Fluoreszenz aufgenommen wurde, in ein Kantenschema (Tabelle 2) einzuordnen. Dazu dienten die früheren Messungen von Wood und Carter, da ihre Messungen (wegen

[1]) Phys. Rev. 27, 107, 1908.

Tabelle 2. Kantenschema des K-Spektrums. $\nu = 16103 - 90\,n + 74\,n'$.

n \ n'	0	$\delta\nu$	1	$\delta\nu$	2	$\delta\nu$	3	$\delta\nu$	4	$\delta\nu$	5	$\delta\nu$	6
0	16108 (1)		—		—		—		—		—		—
$\Delta\nu$	83												
1	16025 (1)	63	16088 (1)		—		—		—		—		—
$\Delta\nu$	103		95										
2	15922 (2)	71	15993 (1)		—		—		—		—		—
$\Delta\nu$	87		93										
3	15835 (2)	65	15900 (2)		—		—		—		—		—
$\Delta\nu$	94		86										
4	15741 (2)	73	15814 (2)		—		15970 (1)		—		—		—
$\Delta\nu$	79		82				90						
5	15662 (3)	70	15732 (2)	74	15806 (2)	74	15880 (2)	68	15948 (1)		—		—
$\Delta\nu$	99		96		99		93		89				
6	15563 (4)	73	15636 (1)	71	15707	80	15787 (2)	72	15859 (2)		—		—
$\Delta\nu$	90		90		88		93		97				
7	15473 (2)	73	15546 (4)	73	15619 (3)	75	15694 (3)	68	15762* (3)		—		—
$\Delta\nu$	81		81		90		91		79				
8	15392	73	15465 (4)	64	15529 (2)	74	15603 (2)	80	15683 (3)	70	15753 (2)		—
$\Delta\nu$	99		96		87		88		94		91		
9	15293* (1)	76	15369* (2)	73	15442* (2)	73	15515* (2)	74	15589* (3)	73	15662* (3)	70	15732 (2)
$\Delta\nu$	90		92		92		97		99		91		
10	15203	74	15277* (2)	73	15350	68	15418 (3)	72	15490 (3)	81	15571		—
$\Delta\nu$	89		91		93		88		88				
11	15114*	72	15186* (2)	71	15257 (1)	73	15330 (3)	72	15402 (3)		—		—
$\Delta\nu$	96		90		88		90		87				
12	15018	78	15096*	73	15169	71	15240 (2)	75	15315 (4)		—		—
$\Delta\nu$			93		92		85		90				
13	—		15003	74	15077	78	15155 (1)	72	15227 (4)		—		—
$\Delta\nu$					89		91		93				
14	—		—		14988	76	15064 (3)	70	15134 (3)		—		—
$\Delta\nu$					87		92		82				
15	—		—		14901	71	14972 (3)	80	15052		—		—
$\Delta\nu$					86		86		91				
16	—		—		14815	71	14886	75	14961		—		—
$\Delta\nu$									89				
17	—		—		—		—		14872 (2)		—		—
$\Delta\nu$									87				
18	—		—		—		—		14785		—		—
$\Delta\nu$									94				
19	—		—		—		—		14691	81	14772		—
$\Delta\nu$									96		95		
20	—		—		—		—		14595	82	14677		—
$\Delta\nu$											94		
21	—		—		—		—		—		14583		—

größerer Dispersion) genauer zu sein scheinen. Unsere neuen Aufnahmen wurden nur für diejenigen Kanten benutzt, welche bei Wood und Carter fehlen, und außerdem zur ungefähren Abschätzung der Intensität (die Intensitätsangaben auf dem Schema beziehen sich auf Absorption). Die mit einem Stern bezeichneten Kanten sind von Wood und Carter im magnetischen Rotationsspektrum als schmale Linien gemessen, ihre Werte dürften deshalb am genauesten sein. Die Einordnung der Kanten ist nicht ganz eindeutig, einige können auch anders untergebracht werden; doch bleiben die Kernschwingungsfrequenzen davon im wesentlichen unberührt. Diese sind für den Normalzustand 90 cm^{-1}, für den erregten Zustand 74 cm^{-1} (Tabelle 2).

Die Intensitätsverhältnisse weisen einen parabolischen Gang auf, wie es von der Condonschen Theorie verlangt wird, und wie es nach Loomis auch im Natrium der Fall ist.

Resonanzspektra des K-Na. In einer vor kurzem erschienenen Arbeit[1]) hat einer von uns bereits erwähnt, daß es möglich ist, im Gebiet der dem K-Na-Molekül zugeschriebenen Banden Resonanzspektra zu erregen. Tabelle 3 gibt die Ausmessungen der *R*-Serien, erregt mit den beiden gelben Hg-Linien und mit der *D*-Linie des Natriums, wieder. Für die letzte Erregung diente ein Kohlenbogen mit durchbohrten und mit Kochsalz beschickten Kohlen. Die Genauigkeit der Ausmessung ist wegen der Lichtschwäche nicht groß, eine quadratische Formel läßt sich auch hier nicht ableiten. Die erste Kernschwingungsfrequenz ist ungefähr gleich 124 cm^{-1}. Zwischen den Linien der Serien sind noch schwache, ver-

Tabelle 3.

R-Spektra des K-Na. $\nu = \nu_0 - 124{,}8\,n + 0{,}68\,n^2$.

Err. 5896 Å	Int.	$\Delta\nu$	Err. 5770 Å	Int.	$\Delta\nu$	Err. 5791 Å	Int.	$\Delta\nu$
17455	0	124	17694	1	116	17642	1	139
17331	2	123	17578	1	126	17503	3	114
17208	1	126	17442	2	116	17389	2	126
17082	2	118	**17326**	Err.	128	**17263**	Err.	120
16964	Err.	128	17198	3	118	17143	4	122
16836	3	120	17080	4	125	17021	3	129
16716	2	125	16955	4	125	16992	4	113
16591	1	111	16830	2	111	16779	3	117
16480	1	115	16719	4	119	16662	2	118
16365	2	123	16600	3	122	16544	3	116
16242	2		16478	1		16428	2	113
						16315	1	

[1]) Peter Pringsheim, ZS. f. Phys. 38, 161, 1926.

waschene Linien zu sehen, welche mit den Banden des mit weißem Licht erregten Spektrums zusammenfallen.

Wenn man die Kernschwingungsfrequenzen der untersuchten Moleküle im normalen und erregten Zustand zusammenfaßt, sieht man, daß diese den Ordnungszahlen umgekehrt proportional sind, wie das für die Elemente der Gruppen V, VI und VII des periodischen Systems von dem einen von uns anderweitig gezeigt worden ist[1]).

Tabelle 4.
Beziehung zwischen Ordnungszahl und Kernschwingungsfrequenz.

	Z	n	n'	$Z.n$	$Z.n'$
Na	11	158,5	124,1	1743,5	1365,1
Na-K	15 (14,45)	124	—	1880 (1765)	—
K	19	90	72	1710	1368

Dabei ist es praktisch ohne Bedeutung, ob man als Z-Wert für Na-K das arithmetische oder (in Klammern gesetzt) das geometrische Mittel aus den Ordnungszahlen der beiden Komponenten einsetzt. Auf die Gültigkeit derselben Regel hat kürzlich R. Mecke[2]) im Anschluß an die oben zitierte Veröffentlichung auch für eine große Zahl von heteropolaren Verbindungen hingewiesen.

Die Richtigkeit der Zuordnung der Banden in der Umgebung der D-Linie, welche im K-Na-Gemisch entstehen, zu K-Na-Molekülen scheint durch dieses Ergebnis bekräftigt zu sein.

Es ist beabsichtigt, die Analyse der Alkalispektra fortzusetzen, insbesondere scheint es möglich, die wichtige Frage der Dissoziationswärmebestimmung dieser Moleküle auf optischem Wege zu lösen[3]).

Einen Teil der für diese Arbeit verwandten Apparate verdanken wir der Notgemeinschaft Deutscher Wissenschaft.

Berlin, Physikalisches Institut der Universität, Mai 1927.

---

[1]) E. Rosen, Naturwissensch. **14**, 978, 1926; ZS. f. Phys. **43**, 69, 1927.

[2]) R. Mecke, ZS. f. Phys. **42**, 390, 1927.

[3]) Eine direkte Messung dieser Konstanten ist bereits durchgeführt und wird demnächst veröffentlicht; sie ist von der Größenordnung 20000 cal/mol.

Über strahlungslose Quantensprünge.

Von **Gregor Wentzel** in Leipzig.

(Eingegangen am 11. Mai 1927.)

Die Wahrscheinlichkeit strahlungsloser Übergänge läßt sich wellenmechanisch berechnen. Im folgenden wird speziell der Fall behandelt, daß ein in der K-Schale ionisiertes Atom spontan ein L-Elektron nach außen abgibt. Die Zahl der ausgesandten L-Elektronen im Verhältnis zur Zahl der emittierten K_α-Lichtquanten ergibt sich in Übereinstimmung mit den Versuchen von P. Auger und H. Robinson.

§ 1. Problemstellung. Bekanntlich kann ein angeregtes Atom seine Energie statt in ein Lichtquant auch in kinetische Energie stoßender Atome oder Elektronen oder auch seiner eigenen Elektronen umsetzen. Diese strahlungslosen Prozesse, die zuerst von Klein und Rosseland[1]) als Umkehrvorgänge der anregenden unelastischen Stöße vorausgesagt wurden, sind seitdem durch verschiedenartige Experimente bestätigt und in ihren quantitativen Eigenschaften untersucht worden. So hat Auger[2]) in der Wilsonschen Nebelkammer beobachtet, daß Atome, die durch Photoeffekt ein K-Elektron verloren haben (diese Atome sind durch die Spur des Photoelektrons kenntlich), sehr oft ein zweites Elektron von der Energie $E_K - 2\,E_L$ aussenden, was er dadurch erklärt, daß die durch den Sprung eines Elektrons $L \rightarrow K$ freiwerdende Energie statt in ein Lichtquant $h\nu_{K\alpha}$ auf ein anderes L-Elektron übertragen wird, dem dann in der Tat nach Überwindung der Bindungsenergie E_L die kinetische Energie $E_K - 2\,E_L$ verbleibt. Auger hat insbesondere die Häufigkeit dieser Prozesse im Verhältnis zur Emission von Lichtquanten $(E_K - E_L)/h$ bestimmt; es ergab sich, daß die strahlungslosen Vorgänge bei den schweren Elementen seltener, bei den leichten Elementen häufiger sind als die Strahlungsprozesse. Die Auger-Elektronen sind auch von M. de Broglie und Thibaud[3]), sowie von Robinson[4]) im magnetischen Spektrum der Photoelektronen wiedergefunden worden.

Man wird vermuten, daß diese spontane Ionisation eines angeregten Atoms, ebenso wie die durch Elektronenstoß[5]) und Photoeffekt[6]) hervor-

[1]) O. Klein und S. Rosseland, ZS. f. Phys. **4**, 46, 1921; S. Rosseland, ebenda **14**, 173, 1923.

[2]) P. Auger, C. R. **177**, 169, 1923; **180**, 65, 1925. Journ. de phys. **6**, 205, 1925. Ann. de phys. **6**, 183, 1926.

[3]) M. de Broglie und J. Thibaud, C. R. **180**, 179, 1925.

[4]) H. Robinson, Nature **118**, 224, 1926; H. R. Robinson und A. M. Cassie, Proc. Roy. Soc. (A) **113**, 282, 1926.

[5]) M. Born, ZS. f. Phys. **37**, 863; **38**, 803, 1926.

[6]) G. Wentzel, ebenda **40**, 574, 1926. Im folgenden als „I" zitiert.



gerufenen Anregungs- und Ionisationsprozesse, zu der Klasse von Quantensprüngen gehören, deren Häufigkeit durch die Wellenmechanik beschrieben wird. Wir werden dies im folgenden bestätigen.

§ 2. Die Störungsrechnung. Der Einfachheit halber betrachten wir zunächst ein System mit nur zwei Elektronen; die Kernladung sei $Ze (Z \gg 1)$. Die Koordinaten der beiden Elektronen seien r, ϑ, φ bzw. R, Θ, Φ, die Quantenzahlen ihrer Schwingungen im Anfangszustand (angeregter Zustand!) n, l, m bzw. N, L, M. In erster Näherung kann man dann die Schwingung des Systems durch die Wasserstoffeigenfunktionen f_{nlm} und f_{NLM} folgendermaßen darstellen[1]):

$$u_{nlmNLM} = \frac{1}{\sqrt{2}} \{f_{nlm}(r\vartheta\varphi) \cdot f_{NLM}(R\Theta\Phi) \pm f_{nlm}(R\Theta\Phi) \cdot f_{NLM}(r\vartheta\varphi)\}. \quad (1)$$

In zweiter Näherung tritt hierzu bekanntlich eine Reihe über die übrigen Eigenfunktionen:

$$\sum_{n'l'm'N'L'M'}' \frac{V_{nlmNLM}^{n'l'm'N'L'M'} \cdot u_{n'l'm'N'L'M'}}{(E_n - E_{n'}) - (E_{N'} - E_N)}.$$

Außerdem kommen, dem kontinuierlichen Eigenwertsspektrum des H-Atoms entsprechend, noch Glieder hinzu, bei denen die Summation über N' (bzw. n') durch eine Integration zu ersetzen ist:

$$\sum_{n'l'm'L'M'} \int_0^\infty dE' \frac{V_{nlmNLM}^{n'l'm'E'L'M'} \, u_{n'l'm'E'L'M'}}{(E_n - E_{n'}) - (E' - E_N)}. \quad (2)$$

Dabei ist $V_{n\ldots}^{n'\ldots}$ bekanntlich die Matrix, die der Wechselwirkungsenergie der beiden Elektronen zugeordnet ist:

$$V_{nlmNLM}^{n'l'm'E'L'M'} = \int d\varphi \int d\vartheta \cdot \sin\vartheta \int dr \cdot r^2 \cdot \int d\Phi \int d\Theta \cdot \sin\Theta \int dR \cdot R^2 \cdot \frac{e^2}{|\mathfrak{R} - \mathfrak{r}|} \cdot u_{nlmNLM} \cdot u_{n'l'm'E'L'M'} \quad (3)$$

Nimmt man nun einen genügend hoch angeregten Anfangszustand ($n \geqq 2$, $N \geqq 2$), derart, daß diskrete H-Terme $E_{n'}$ existieren (etwa $n' = 1$), für welche

$$(E_n - E_{n'}) + E_N = (E_n - E_{n'}) - |E_N| > 0$$

ist, so gibt es einen Wert $E' > 0$ (d. h. im Integrationsbereich), für welchen der Resonanznenner in (2) Null wird, d. h. wir haben Resonanz des Anfangsterms mit einem Term des kontinuierlichen Spek-

[1]) Vgl. W. Heisenberg, ZS. f. Phys. 38, 411, 1926. In (1) gilt das Plus- oder Minuszeichen, je nachdem ein Para- oder Orthoheliumzustand vorliegt.

trums. Der Effekt ist ein ganz ähnlicher, als wenn wir das Elektron (statt unter dem störenden Einfluß des Nachbarelektrons) unter dem Einfluß einer Lichtwelle von der Frequenz $\nu = (E_n - E_{n'})/h$ betrachteten, wie sie bei einem Sprunge des Nachbarelektrons allein emittiert werden würde; wir erhalten eine Art inneren Photoeffekt. In der Tat kann man das Integral (2) in derselben Weise interpretieren, wie es der Verfasser früher (I) für die durch eine Lichtwelle induzierte Störung getan hat. Natürlich haben die hier betrachteten Vorgänge trotz dieser äußerlichen Verwandtschaft der Formeln nichts mit elektromagnetischer Strahlung zu tun; sie sind im strengsten Sinne des Wortes „strahlungslos", d. h., ebenso wie die unelastischen Stöße, rein mechanischer Natur.

§ 3. Die Kugelwelle der weggehenden Elektronen. Wir wiederholen die frühere Diskussion (I) mutatis mutandis. Für Punkte außerhalb des Atoms setzen wir für den von r bzw. R abhängigen Anteil der kontinuierlichen Eigenschwingung seinen asymptotischen Ausdruck ein[1]):

$$f_{E'L'M'}(r\vartheta\varphi) = \sqrt{\frac{2}{\pi}\frac{dk'}{dE'}} \cdot \frac{\cos(k'r-\alpha)}{r} \cdot P_{L'M'}(\vartheta\varphi), \tag{4}$$

$$k' = \frac{2\pi}{h}\sqrt{2mE'}. \tag{5}$$

Das Integral (2) divergiert natürlich an der Resonanzstelle; man erhält aber eine endliche Lösung, wenn man dem Pole des Integranden durch komplexe Integration ein wenig ausweicht; mit (1) und (4) folgt:

$$\begin{aligned} 2\pi i \sum_{\substack{n'l'm'L'M' \\ E>0}} & V_{nlmNLM}^{n'l'm'E'L'M'} \\ & \cdot \frac{1}{\sqrt{2}}\Big[f_{n'l'm'}(r\vartheta\varphi)\cdot\sqrt{\frac{2}{\pi}\frac{dk}{dE}}\cdot\frac{1}{2}\frac{e^{\mp(ikR-\alpha)}}{R}P_{L'M'}(\Theta\Phi) \\ & \pm f_{n'l'm'}(R\Theta\Phi)\cdot\sqrt{\frac{2}{\pi}\frac{dk}{dE}}\cdot\frac{1}{2}\frac{e^{\mp(ikr-\alpha)}}{r}P_{L'M'}(\vartheta\varphi)\Big], \end{aligned} \tag{6}$$

$$k = \frac{2\pi}{h}\sqrt{2mE}, \quad E = E_n + E_N - E_{n'}. \tag{7}$$

Und zwar steht in (6) e^{-ikR} oder e^{+ikR}, je nachdem man den Integrationsweg auf der positiv- oder negativ-imaginären Seite um den Pol $E' = E$ herumführt. Fügt man noch den die Zeitabhängigkeit angebenden Faktor

$$e^{\frac{2\pi i}{h}(E_n + E_N + 2mc^2)t} = e^{\frac{2\pi i}{h}(E_{n'} + mc^2)t} \cdot e^{\frac{2\pi i}{h}(E + mc^2)t}$$

[1]) Bezüglich der normierenden Konstanten vergleiche man I, S. 579, 580.

hinzu, so sieht man, daß man den ersteren Integrationsweg wählen muß, um eine auslaufende Kugelwelle

$$\frac{e^{-ikR+\frac{2\pi i}{h}(E+mc^2)t}}{R}$$

zu erhalten, welche einen Strom von Elektronen bedeutet, die das Atom mit der kinetischen Energie E (7) verlassen.

Diese nach der Störungsmethode erhaltene rein periodische Lösung ist allerdings nicht für unendlich lange Zeiten exakt; in Wirklichkeit muß wegen der Verarmung des Atoms an elektrischer Ladung eine exponentielle Abklingung eintreten. Man kann dieser Abklingung dadurch Rechnung tragen, daß man obige periodische Lösung mit einem Faktor $e^{-\gamma t}$ multipliziert und γ so wählt, daß die Gesamtladung konstant bleibt (vgl. I). Zugleich mit der Atomschwingung ist auch die weggehende Materiewelle gedämpft; ebenso wie beim Photoeffekt kann man zeigen, daß sich der Kopf dieser gedämpften Welle mit der wahren Elektronengeschwindigkeit

$$v = \frac{2\pi}{h \cdot \frac{dk}{dE}} = \sqrt{\frac{2E}{m}} \tag{8}$$

fortpflanzt (vgl. I, § 5).

Das Amplitudenquadrat der Welle (6) bestimmt die Dichteverteilung der beiden Elektronen im 6-dimensionalen Raume $r\vartheta\varphi R\Theta\Phi$; durch Integration über den Raum $r\vartheta\varphi$ erhält man dann die Volumdichte der weggehenden Elektronen $R\Theta\Phi$ und umgekehrt. Durch Multiplikation mit der Geschwindigkeit v (8) gehen wir dann von der Volumdichte zur Stromdichte über und erhalten schließlich durch Integration über alle Richtungen die Gesamtzahl der pro (angeregtes) Atom pro Zeiteinheit abgegebenen Elektronen z_E. Und zwar ergibt sich bei Berücksichtigung der Normierungsrelationen:

$$\int d\varphi \int d\vartheta \sin\vartheta \int dr\, r^2 f_{nlm}^2 (r\vartheta\varphi) = 1,$$

$$\int d\varphi \int d\vartheta \sin\vartheta\, P_{L'M'}^2 (\vartheta\varphi) = 1$$

der folgende Zahlwert für z_E:

$$z_E = \frac{4\pi^2}{h} \sum_{\substack{n'l'm'L'M' \\ E>0}} \left[V_{nlmNLM}^{n'l'm'EL'M'} \right]^2 {}^{1}). \tag{9}$$

[1]) Ist $E_N > 0$, d. h. f_{NLM} eine kontinuierliche Eigenfunktion, so stellt z_E (9) die Wahrscheinlichkeit unelastischer Stöße für Kathodenstrahlen von der Energie

§ 4. Der Gang der Rechnung. Die vorstehenden Überlegungen, die sich auf das 2-Elektronenproblem beziehen, lassen sich leicht auf den Fall des Atoms übertragen, das „vollbesetzt“ ist bis auf einen Platz, etwa in der K-Schale, der durch Elektronenstoß oder Photoeffekt frei geworden ist. Man hat dann in (9) noch zu summieren über alle Elektronenpaare n, l, m, N, L, M, welche nach ihrer Energie den strahlungslosen Sprung ausführen können.

Um die Wahrscheinlichkeit der Auger-Sprünge abzuschätzen, haben wir also (1) in (3) einzusetzen und die 6-fachen Integrale auszuwerten. Dabei kommen zum Teil die gleichen Integrale vor wie in der Bornschen Theorie des unelastischen Stoßes[1]). Bei der Integration über r bzw. R stellt sich, wie beim Photoeffekt, die Schwierigkeit ein, daß für die kontinuierlichen Eigenfunktionen $f_{EL'M'}$ keine explizite Formel existiert; wir sind also wieder auf die asymptotische Darstellung (4) für große r angewiesen. Leider ist die damit erreichte Abschätzung hier weniger genau als beim Photoeffekt, da hier die Energie der austretenden Elektronen nicht groß gegen die Bindungsenergie ist. Wir wollen deshalb hier von einer genaueren Berechnung absehen und uns auf die Diskussion der Größenordnung und der Abhängigkeit von der Atomnummer beschränken.

§ 5. Vergleich mit der Erfahrung. Führt man die im vorigen Paragraphen besprochenen Rechnungen für die K-Serie ($n' = 1, l' = m' = 0$) durch, so erhält man als Wert für z_E die Rydbergfrequenz $R = 2\pi^2 m e^4/h^3$ multipliziert mit einer reinen Zahl von der Größenordnung 1, also:

$$z_E \sim 10^{15}\,\mathrm{sec}^{-1}. \tag{10}$$

Um dies an den Augerschen Ausbeutemessungen zu prüfen, müssen wir die Wahrscheinlichkeit der strahlungslosen Sprünge z_E vergleichen mit der Wahrscheinlichkeit der Emission eines K-Serienlichtquants z_L, d. h. der reziproken Lebensdauer des angeregten K-Zustandes; dafür liefert das Korrespondenzprinzip (in seiner quantenmechanischen Verschärfung):

$$z_L \sim 10^9 . Z^4\,\mathrm{sec}^{-1}. \tag{11}$$

Demnach kommt

$$z_E/z_L \sim 10^6 . Z^{-4}. \tag{12}$$

E_N dar. Diese Lösung des Stoßproblems ist allgemeiner als diejenige, die Born mit Hilfe des Greenschen Satzes erhalten hat und die nur im Falle des neutralen Atoms konvergiert. Allerdings ist die Bornsche Lösung viel leichter zu handhaben.

[1]) M. Born, Göttinger Nachr. 1926, Heft 2, S. 146; die Formeln (16) daselbst konnten für unsere Rechnungen (§ 5) unmittelbar verwendet werden.

Für die Elemente $Z = 30$ bis $Z = 40$ werden demnach strahlungslose und lichtemittierende Sprünge ungefähr gleich häufig; dies entspricht völlig dem Befund von Auger[1]).

Die in den Formeln (10), (11), (12) zum Ausdruck kommende Abhängigkeit von der Atomnummer ergibt sich für beliebige Quantensprünge ganz ohne Rechnung aus Dimensionsbetrachtungen, und zwar mit derselben Genauigkeit, mit der das Moseleysche Gesetz $E \sim Z^2$ gilt: z_E ergibt sich von Z unabhängig, z_L proportional Z^4, also z_E/z_L proportional Z^{-4}. Bedenkt man, daß die Zahl der äußeren Elektronen, die bei strahlungslosen Sprüngen abgegeben werden können, mit wachsender Atomnummer zunimmt, so wird man erwarten, daß insgesamt z_E/z_L etwas schwächer als mit Z^{-4} variiert. Die folgende Tabelle bestätigt dies an Hand der Beobachtungen von Auger[2]).

Serie:	K-Serie			L-Serie	
Element:	A	Kr	X	Kr	X
Atomnummer:	$Z = 18$	$Z = 36$	$Z = 54$	$Z = 36$	$Z = 54$
$z_L/(z_E + z_L)$ beob.	0,07	0,51	0,71	0,13	0,25
z_E/z_L	13,3	0,96	0,41	6,7	3,0
$Z \cdot \sqrt[4]{z_E/z_L}$	34	36	43	58	71
$Z \cdot \sqrt[3]{z_E/z_L}$	43	36	40	68	78

Es kommt demnach richtig heraus, daß bei den leichten Elementen die strahlungslosen Übergänge bei weitem die häufigeren sind. Nach unseren Formeln muß dies insbesondere für die Terme der optischen Spektren gelten, welche über der normalen Ionisationsgrenze liegen ($E > 0$). In der Tat ergibt sich die Lebensdauer dieser Zustände größenordnungsmäßig kaum länger als ihre Schwingungsdauer [vgl. (10)]; die zu diesen Termen gehörigen Spektrallinien werden deshalb sehr schwach und überdies unscharf sein. Tatsächlich sind solche Spektralterme (z. B. die höheren p'-Terme von Ca) überhaupt erst in neuester Zeit durch besondere Kunstgriffe der Beobachtung zugänglich geworden[3]).

Die relativen Austrittswahrscheinlichkeiten der verschiedenen Elektronentypen ergeben sich qualitativ in Übereinstimmung mit den von

[1]) P. Auger, l. c.; vgl. auch W. Bothe, Phys. ZS. **26**, 410, 1925.

[2]) P. Auger, Ann. de phys. **6**, 229, 1926, Tabelle 5.

[3]) A. del Campo, Trabajos del Lab. Fis., Madrid 1923. Nr. 68; H. N. Russell und F. A. Saunders, Astrophys. Journ. **61**, 38, 1925.

Robinson und Cassie (l. c.) im magnetischen Spektrum gemessenen Intensitäten. Beispielsweise sind die Elektronen $E = K - 2 L_{2j}$ [Sprünge $(L_{22}, L_{21}) \rightarrow K$, $(L_{22}, L_{21}) \rightarrow \infty$] etwas zahlreicher als die Elektronen $E = K - L_{2j} - L_{11}$ [Sprünge $(L_{22}, L_{21}) \rightarrow K$, $L_{11} \rightarrow \infty$ und Sprünge $L_{11} \rightarrow K$, $(L_{22}, L_{21}) \rightarrow \infty$][1]. Außerdem sind theoretisch Elektronen von der Energie $E = K - 2 L_{11}$ [entsprechend den Sprüngen $L_{11} \rightarrow K$, $L_{11} \rightarrow \infty$] zu erwarten, allerdings mit erheblich kleinerer Intensität; bei Robinson und Cassie findet sich keine derartige Linie verzeichnet.

Leipzig, Theoretisch-physikalisches Institut, Mai 1927.

[1]) Das Intensitätsverhältnis der beiden Linien ist also dem Sinne nach das gleiche wie beim Photoeffekt mit weichen Röntgenstrahlen (nahe der Absorptionskante) und umgekehrt wie beim Photoeffekt mit harten Strahlen (vgl. Robinson, Nature **118**, 224, 1926). Die Umkehrung des Intensitätsverhältnisses für γ-Strahlen ist zuerst von L. Meitner (ZS. f. Phys. **11**, 35, 1922) bemerkt worden. (Zur Berichtigung meines Zitats in I, S. 585, Fußnote 2.)

Untersuchungen über die glühelektrische Emission von Metallen bei Zustandsänderungen des Kathodenmaterials.

(Zweite Mitteilung.)

Die glühelektrischen Schmelzdiagramme von Silber, Gold und Kupfer.

Von **A. Goetz** in Göttingen.

Mit 15 Abbildungen. (Eingegangen am 9. April 1927.)

Die vorliegende Arbeit ist die Fortsetzung der vor kurzem am selben Ort erschienenen Veröffentlichung, welche die experimentellen Versuchsbedingungen der glühelektrischen Emissionsmessungen bei Zustandsänderungen zum Gegenstand hatte. Hier werden die ersten mit der beschriebenen Apparatur unternommenen Meßresultate an Silber, Gold und Kupfer veröffentlicht, die sich auf die Emissionsvorgänge beim Schmelzen und Kristallisieren, auf den Verlauf der Austrittsarbeit des festen und flüssigen Metalls, auf die Größe und Bedeutung der Konstanten A und A_0 und auf die Frage, ob eine Diskontinuität der Emission beim Schmelzpunkt auftritt, beziehen. Es werden ferner die physikalische Deutungsmöglichkeit der Ergebnisse diskutiert und Vergleiche mit früheren Ergebnissen gezogen, wobei die möglichen Fehlerquellen erörtert werden, welche eine prinzipielle Fälschung der Messungen hervorrufen könnten. — Außerdem wird eine Reihe von Erscheinungen beschrieben, welche bei den Schmelz- und Kristallisationsvorgängen im Hochvakuum beobachtet wurden.

Anschließend an eine vor kurzem an diesem Ort erschienene Abhandlung[1]), welche die Beschreibung der Apparatur und der experimentellen Methoden zur Bestimmung glühelektrischer Schmelzdiagramme zum Gegenstand hatte, sollen im Folgenden die Resultate geschildert werden, welche an Silber, Kupfer und Gold erhalten wurden. Bevor aber auf die speziellen Ergebnisse eingegangen wird, sollen die Methoden erläutert werden, nach denen die erhaltenen Registrierplatten und -streifen ausgemessen und die Konstanten isoliert werden konnten.

Auswertung und Berechnung der Konstanten.

Wie früher (l. c.) beschrieben, wurden die Diagramme der Elektronenemission sowohl in der zeitlichen als auch in der Temperaturabhängigkeit aufgenommen, von denen die letztgenannten Diagramme für die Ermittlung

[1]) A. Goetz, ZS. f. Phys. **42**, 329, 1927.

Robinson und Cassie (l. c.) im magnetischen Spektrum gemessenen Intensitäten. Beispielsweise sind die Elektronen $E = K - 2\,L_{2j}$ [Sprünge $(L_{22}, L_{21}) \rightarrow K$, $(L_{22}, L_{21}) \rightarrow \infty$] etwas zahlreicher als die Elektronen $E = K - L_{2j} - L_{11}$ [Sprünge $(L_{22}, L_{21}) \rightarrow K$, $L_{11} \rightarrow \infty$ und Sprünge $L_{11} \rightarrow K$, $(L_{22}, L_{21}) \rightarrow \infty$][1]. Außerdem sind theoretisch Elektronen von der Energie $E = K - 2\,L_{11}$ [entsprechend den Sprüngen $L_{11} \rightarrow K$, $L_{11} \rightarrow \infty$] zu erwarten, allerdings mit erheblich kleinerer Intensität; bei Robinson und Cassie findet sich keine derartige Linie verzeichnet.

Leipzig, Theoretisch-physikalisches Institut, Mai 1927.

[1]) Das Intensitätsverhältnis der beiden Linien ist also dem Sinne nach das gleiche wie beim Photoeffekt mit weichen Röntgenstrahlen (nahe der Absorptionskante) und umgekehrt wie beim Photoeffekt mit harten Strahlen (vgl. Robinson, Nature **118**, 224, 1926). Die Umkehrung des Intensitätsverhältnisses für γ-Strahlen ist zuerst von L. Meitner (ZS. f. Phys. **11**, 35, 1922) bemerkt worden. (Zur Berichtigung meines Zitats in I, S. 585, Fußnote 2.)



ng
ert

(1a)

(2a)

(3)

(4)

mperatur-
missions-
llgemeine

liegenden

(5)

(6)

sich be-

(7)

(8)

mentar-
für k/ε
und J_2
rstehen;
n in die
nessung
telligen

t bodies.

Logarithmen durchgeführt, von denen beim Endresultat die letzten beiden Stellen gestrichen wurden.

Um ferner bei der Berechnung von b und b_0 die Fehler auszugleichen, welche bei der Zugrundelegung zweier benachbarter Kurvenpunkte in der Rechnung durch ungenaue Ausmessung der Platten und sonstige Fehler entstehen könnten, wurde eine Gerade konstruiert, welche möglichst viele Punkte schnitt, und diese so weit verlängert, daß die Unterschiede zwischen T_2 und T_1 mit den zugehörigen Stromwerten möglichst groß wurden. Dieses Verfahren erwies sich besonders in den Fällen von besonderer Wichtigkeit, wenn die Autrittsarbeiten sich als temperaturabhängig zeigten. Für diese Fälle war die Emissionskurve — wie unten noch ausführlicher dargelegt werden wird — gekrümmt, so daß die zu einem bestimmten Temperaturbereich gehörige Austrittsarbeit nur durch die Neigung der Tangente an diesen Punkt der Kurve bestimmt werden konnte.

Auf Grund der genauen Bestimmung von b und b_0 war es möglich, die Konstante A bzw. A_0 zu errechnen nach der Beziehung

$$\lg A = \lg J - \tfrac{1}{2} \lg T + \frac{b}{T \,.\, M} \tag{9}$$

bzw.

$$\lg A_0 = \lg J - 2 . \lg T + \frac{b_0}{T \,.\, M}. \tag{10}$$

A und A_0 wurden direkt in Amp./cm^2 errechnet, wozu erforderlich war, die Stromdichte, d. h. die genaue Oberfläche des emittierenden Kathodenteils zu kennen. Wie früher (l. c.) erörtert, erlaubte die Konstruktion der Doppelanode diese Berechnung mit verhältnismäßig großer Genauigkeit. Wie aus Abb. 5 in der ersten Mitteilung[1]) hervorgeht, hatte die Innenanode einen Durchmesser von 7 mm. Der Innendurchmesser der Außenanode war 10 mm, d. h. es befand sich ein 1,5 mm breiter Zwischenraum zwischen beiden Elektrodenteilen. Da man bei der Potentialverteilung bei kleinen Anodenabständen annehmen kann, daß die Stromlinien im Entladungsraum überall die gleiche Dichte haben und einander parallel laufen, so kann mit guter Annäherung die Größe der emittierenden Oberfläche, deren Emission gemessen wird, gleich der der gegenüberstehenden Anodenfläche angenommen werden. Lediglich nicht definiert ist derjenige Teil der Kathodenoberfläche, welcher dem ringförmigen Zwischenraum zwischen beiden Anodenkörpern gegenübersteht. Hier geht man wohl in der Annahme richtig, daß der wirksame Durchmesser der Innenanode um die

---

[1]) A. Goetz, l. c.

Hälfte der Oberfläche des Zwischenraumes vergrößert wird, so daß sich die Kathodenoberfläche, deren Emission im Registrierapparat bestimmt wird, zu 8,5 mm im Durchmesser, also zu 0,567 cm^2 errechnet. Mit diesem Faktor mußten also zur Bestimmung von A und A_0 alle Stromwerte multipliziert werden.

Die Ergebnisse der Messungen.

Silber. (Allgemeines.) Das erste Metall, das der Untersuchung unterzogen wurde, war Silber. Wegen seines niedrigen Schmelzpunktes [960° bis 961,5° C] [1]) erscheint es zunächst zu solchen Versuchen besonders geeignet. Ungünstig dagegen ist die außerordentlich hohe Verdampfungsgeschwindigkeit, die schon im festen Zustand des Metalls sich stark bemerkbar macht. Hinzu kommt die Eigenschaft des Silbers, im geschmolzenen Zustand eine besonders große Absorptionsfähigkeit für Gase zu besitzen, die beim Kristallisieren sehr stark herabgesetzt wird. Auf diese Weise kommt die bekannte Erscheinung des „Spratzens" zustande, welche durch die spontane Abgabe absorbierter Gase während des Erstarrens hervorgerufen wird. Bemerkenswert dürfte sein, daß diese für glühelektrische Versuche sehr störende Eigenschaft (wegen der Kurzschlußgefahr zwischen Kathode und Anode) durch planmäßiges Entgasen so weit beseitigt werden kann, daß die kristallisierte Oberfläche durchaus keine Unregelmäßigkeiten besitzt und das Auftreten von Ionisationsströmen infolge vorübergehender Steigerung der Gasdichte im Entladungsraum nicht zu bemerken ist.

Die erwähnte hohe Verdampfungsgeschwindigkeit des Silbers bedingte eine prinzipielle Abweichung des Verlaufes der Messungen des Schmelzdiagramms insofern, als die Diagramme im Bereich der oberen Temperaturgrenze nur ansteigend durchmessen werden konnten, weil durch Verdampfung das Kondensat an der gekühlten Außenanode so stark wuchs, daß nach verhältnismäßig kurzer Zeit der Abstand zwischen der Kathodenoberfläche und der Anode sich stark geändert hatte. Da außerdem eine geringe Temperaturdifferenz zwischen der Außenanode und der Meßanode bestand, so war außen die Kondensatbildung stärker als innen, so daß eine Schirmwirkung elektrostatischer Art auftrat, welche den Anodenstrom des Innenkörpers verringerte. Messungen, bei denen die nachherige Untersuchung ergab, daß eine Höhendifferenz zwischen der Grundfläche beider Anoden mehr als 0,2 mm betrug, wurden nicht ausgewertet.

---

[1]) Landolt-Börnstein, Phys.-Chem. Tab., Berlin 1923, S. 327; International Critical Tables, New York 1926, S. 53.



Eigentümlich ist die Tatsache, daß selbst bei Messungen, welche bis dicht an den Siedepunkt (soweit er im Hochvakuum definiert ist, d. h. bis 1550° C) ausgeführt wurden, niemals ein Kurzschluß zwischen Anode und Kathode auftrat, da der Spiegel des flüssigen Silbers im Ofen immer um gerade so viel durch Verdampfung sank, wie die gekühlte Anode nach unten wuchs.

In diesem Zusammenhang verdient noch eine andere Erscheinung erwähnt zu werden: Das Kondensat an der Anode bei einem Abstand von 2 mm $\pm$ 0,1 mm bestand aus einzelnen Kristallindividuen, die außerordentlich dünn waren, dafür aber eine mittlere Länge von 6 mm erreichten. Diese Fäden waren eng aneinandergepackt, so daß der Eindruck eines massiven Silberstücks erreicht wurde mit dem Unterschied, daß es sich außerordentlich leicht in einer Richtung spalten ließ und so die Faserstruktur des Niederschlages zutage trat. Dies deutet darauf hin, daß eine Kristallisationsrichtung stark bevorzugt wird, was als eine Bestätigung der Volmerschen Versuche[1]) gedeutet werden kann. Die der verdampfenden Oberfläche zugewandten Teile des Kondensats besaßen eine stumpfbraune Färbung, die sich auf die äußerst feine Verteilung der Enden der entstandenen Kristallfäden zurückführen ließ.

Meßresultate. Als Material wurde Feinsilber (Heraeus) benutzt, womit der Tiegel in Form von Drahtstücken von 3 mm Durchmesser beschickt wurde. Zur Füllung des Tiegels wurden 49,02 g Metall bei den endgültigen Messungen benötigt. Das Gewicht des dabei verdampften Silbers durfte nicht mehr als 0,25 g betragen. Vor dem Einsetzen der Anode wurde der Schmelz- und Kristallisationsprozeß zwölfmal durchlaufen, bis sich bei durch das Ventil abgeschlossener Pumpe keine bemerkbare Druckerhöhung durch die Erstarrung zeigte. Als Anodenspannung wurden 350 Volt benutzt, das durchmessene Temperaturintervall, das infolge der oben geschilderten Vorgänge ungehindert durchlaufen werden konnte, ging von 950 bis 1181° C, also über 231°. Die untere Temperaturgrenze mußte so hoch gelegt werden, weil unterhalb des Schmelzpunktes die Emission des Silbers so gering ist, daß sie nicht gemessen werden konnte. In der gemeinsamen Diskussion der gesamten Messungen (siehe unten) wird dieser Vorgang genauer besprochen werden.

Die erhaltenen Meßresultate für Silber sind in den Tabellen 1 und 2 dargestellt. Es sei auf den Unterschied gegenüber ähnlichen Darstellungen hingewiesen, der darin besteht, daß die in den Kurven eingezeichneten

[1]) M. Volmer und G. Adhikari, ZS. f. Phys. 35, 170, 1925.

Punkte nicht singuläre Messungen sind, sondern rein geometrisch von der photographischen Platte übertragen bzw. ausgerechnet wurden. Die Punkte könnten also weit dichter liegen, als sie eingetragen sind, weil der kontinuierliche Verlauf der Emission gemessen wurde. Der Abstand der ausgemessenen Punkte entspricht ungefähr 5 mm auf der Platte. Eine weitere Verringerung des Abstandes erschien überflüssig, ebenso eine genauere Auswertung der Stromwerte, weil die photographische Strichbreite an sich zwischen 0,2 und 0,6 mm schwankte, stellenweise aber durch Solarisation der Platte auch noch größer war. Letztere wird durch die nicht vollkommene Lichthoffreiheit der Platte an den Stellen verursacht, wo — wie z. B. an den Haltepunkten — der Lichtzeiger längere Zeit auf ein und derselben Stelle der Platte ruhte.

In Spalte I der Tabelle 1 stehen die Nummern der Punkte, welche auf den verschiedenen Diagrammen stets wiederkehren. II gibt die insgesamt gemessene Stromstärke, d. h. nicht denjenigen Wert, der zur Berechnung der Konstanten A und A_0 eingesetzt werden darf. III gibt die absolute Temperatur, die aus den Angaben der Thermospannungen ausgerechnet wurde, nach Anbringung einiger Korrektionen und Vergleich mit dem als normal angenommenen Schmelzpunkt, [für Silber = 960,0° ± 0,7° (Ruff und Bergdahl)]. Spalte IV und V geben die Briggschen Logarithmen von $^1/_2 . \lg T$ und $2 . \lg T$, VI gibt die numerischen Werte von

Tabelle 1. Silber.

I Nr.	II $J.(\text{Amp.} . 10^{-9})$	III $T_{abs.}$	IV $^1/_2 \lg T$	V $2 \lg T$	VI $T^{-1} . 10^{-4}$	VII $\lg J - {}^1/_2 \lg T$	VIII $\lg J - 2 \lg T$
0	1,82	1233	1,546	6,182	8,110	0,714	1,078
1	2,73	1233	1,546	6,182	8,110	0,890	1,254
2	3,41	1248	1,548	6,192	8,013	0,984	1,330
3	4,30	1260	1,551	6,201	7,936	1,082	1,436
4	5,43	1274	1,553	6,210	7,849	1,184	1,523
5	7,28	1287	1,555	6,220	7,770	1,307	1,642
6	9,08	1299	1,557	6,227	7,698	1,402	1,731
7	11,82	1313	1,559	6,237	7,616	1,516	1,836
8	15,45	1326	1,561	6,245	7,542	1,630	1,944
9	20,45	1339	1,563	6,254	7,468	1,747	2,057
10	26,14	1352	1,565	6,262	7,398	1,852	2,155
11	34,10	1364	1,567	6,270	7,332	1,965	2,263
12	43,20	1378	1,570	6,279	7,257	2,066	2,357
13	54,59	1391	1,572	6,287	7,189	2,165	2,450
14	70,30	1404	1,574	6,295	7,122	2,274	2,553
15	86,43	1416	1,576	6,302	7,062	2,361	2,634
16	109,12	1429	1,578	6,310	6,998	2,460	2,728
17	113,76	1441	1,579	6,317	6,940	2,562	2,825
18	117,94	1454	1,581	6,325	6,878	2,673	2,939

$1/T \cdot 10^{-4}$ und die Spalten VII und VIII geben die Abzissenwerte für das Richardson-Diagramm in der erwähnten Darstellung, welche die

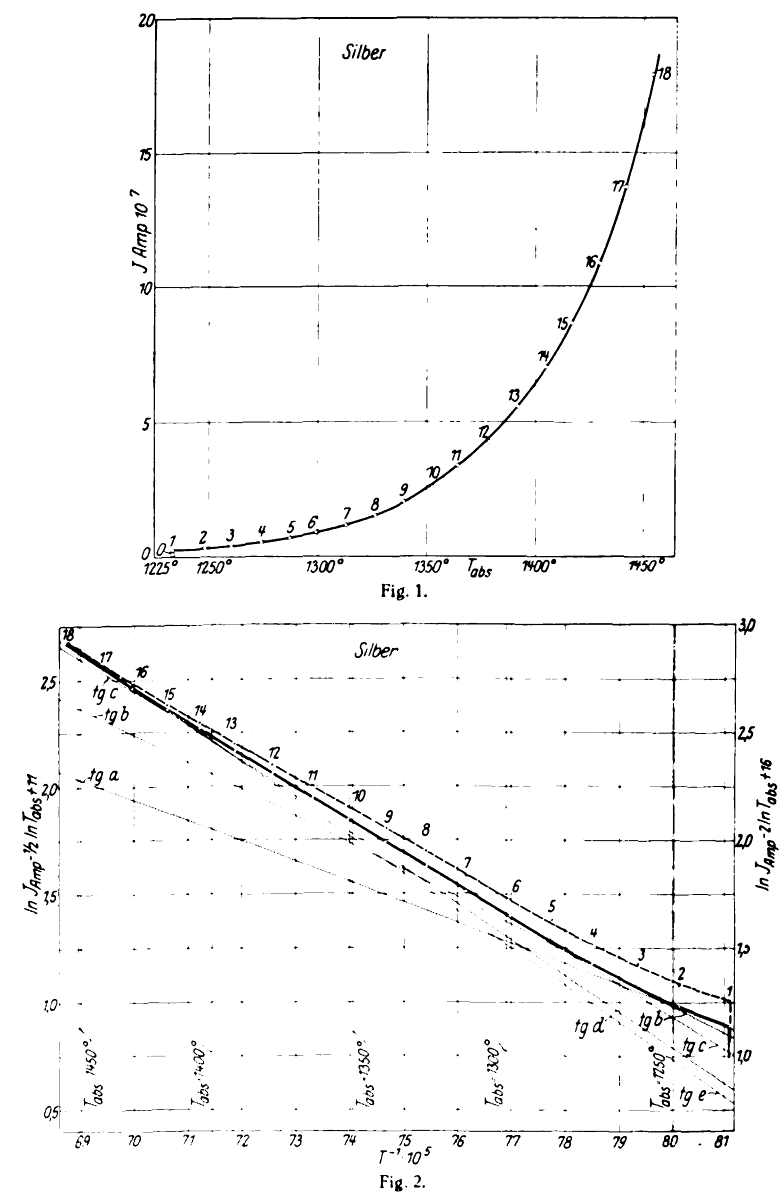


Fig. 1.

Fig. 2.

Emissionskurve zur Geraden macht bei Temperaturunabhängigkeit der Konstanten. In Fig. 1 ist der Verlauf der Emission als Funktion der

Tabelle 2. Silber.

I	II tg a etwa 1240°	III tg b etwa 1270°	IV tg c etwa 1340°	V tg d etwa 1420°	VI tg e etwa 1450°	VII Potenz
$\lg J - \frac{1}{2}\lg T$ α)	2,070	2,415	2,655	2,680	2,700	— 11
β)	0,875	0,835	0,750	0,590	0,525	— 11
T^{-1} α)	6860	6860	6860	6860	6860	10^7
β)	8120	8120	8120	8120	8120	10^7
$T_{abs.}$ α)	1458°	1458°	1458°	1458°	1458°	—
β)	1232°	1232°	1232°	1232°	1232°	—
$\lg J$ α)	1,652	1,997	2,237	2,262	2,282	— 9
β)	0,420	0,380	0,295	0,135	0,070	— 9
b	21 800	28 900	34 800	38 200	39 800	10^0
b_0	19 800	26 200	32 800	36 200	37 800	10^0
φ	1,89	2,49	3,00	3,30	3,43	10^0
φ_0	1,71	2,26	2,83	3,13	3,26	10^0
A	$6,7 \cdot 10^{-3}$	$1,9 \cdot 10^{0}$	$1,9 \cdot 10^{2}$	$2,1 \cdot 10^{3}$	$6,3 \cdot 10^{3}$	—
A_0	$3,0 \cdot 10^{-8}$	$5,1 \cdot 10^{-6}$	$8,8 \cdot 10^{-4}$	$9,5 \cdot 10^{-3}$	$2,9 \cdot 10^{-2}$	—

Temperatur aufgetragen in der Form, wie sie die Registrierplatten ergaben, aber mit Anbringung der erforderlichen Entzerrungen (Tabelle 1, Spalte I/III). Fig. 2 zeigt das Richardsonsche Diagramm für die Gleichungen (1) und (2).

Für beide Kurven ist zu bemerken, daß die Messungen erst unmittelbar vor dem Schmelzpunkt beginnen, weil die Emission gerade des Silbers bei tieferen Temperaturen so gering ist, daß die Resultate nicht zuverlässig genug erschienen, um in die Diagramme eingetragen werden zu können. Daher beginnt die Kurve mit der Emission des Silbers von 1233° abs.

Aus Fig. 1 und 2 ist zu ersehen, daß ein sprunghaftes Ansteigen der Emission nach erfolgtem Schmelzen auftritt, der weitere Verlauf der logarithmischen Kurve zeigt eine geringe, aber ziemlich gleichmäßige Abweichung vom geradlinigen Verlauf, der auf eine Temperaturabhängigkeit der Konstanten A und b schließen läßt. In Fig. 2 gibt die ausgezogene Kurve den Verlauf entsprechend Gleichung (1), die gestrichelte entsprechend (2). Die nach (1) errechneten Punkte sind in allen Diagrammen durch ⊙, die nach (2) durch ⊗ unterschieden. Wegen der großen numerischen Unterschiede der Ordinatenwerte zwischen beiden logarithmischen Darstellungen mußten zwei verschiedene Maßstäbe gewählt werden, um dasselbe Diagramm benutzen zu können. Die auf der rechten Seite befindlichen Maße gelten für das quadratische Gesetz, die auf der linken für Gleichung (1). Entsprechend der Umformung der Gleichung bei der

Darstellung in der vorliegenden Art ist die Neigung ein Maß für die Größe der Austrittsarbeit, so daß die Abweichungen der Silberemission von der Geraden dahin zu deuten sind, daß für das geschmolzene Metall die Austrittsarbeit mit der Temperatur ansteigt, und zwar zuerst schnell, dann langsamer.

Um die Temperaturabhängigkeit der glühelektrischen Konstanten für das geschmolzene Metall quantitativ festzustellen, wurden in der oben geschilderten Weise die Tangenten *a* bis *e* für die ausgezogene Kurve eingezeichnet und hierfür die Konstanten bestimmt, die in Tabelle 2 dargestellt sind. Hier ist in Spalte I die jeweilige Bedeutung der aufgeführten Werte angegeben, wobei unter α) und β) diejenigen auf einer Tangente befindlichen Abszissen- und Ordinatenwerte zu verstehen sind, welche zur Berechnung der Konstanten herangezogen wurden. Die Spalten II bis VI enthalten die Werte der Tangenten *a* bis *e*, und in Spalte VII sind die Zehnerpotenzen der Zahlenwerte angegeben. Die Krümmung der logarithmischen Kurve ist zwar außerordentlich klein; daß aber diese Abweichungen von der Geraden nicht auf Meßfehler zurückzuführen sind, wird durch die bedeutend stärkeren Abweichungen bei anderen Metallen wahrscheinlich.

Setzt man für das feste Silber die allgemeine Gültigkeit der Konstanten A_0 nach Dushman[1]) in Gleichung (2) voraus, so besteht die Möglichkeit, die Größe der Austrittsarbeit hierfür zu berechnen, da die Emission des festen Silbers (Nr. 0 in Tabelle 1) bei der Schmelztemperatur bekannt ist.

Für $A_0 = 60{,}2$ Amp./cm² errechnet sich:

$$b = 48\,600; \quad b_0 = 46\,700; \quad \varphi = 4{,}19; \quad \varphi_0 = 4{,}03.$$

Gold. (Allgemeines.) Wesentlich günstiger für die vorliegende Aufgabe ist Gold, weil sein Schmelzpunkt [1063° C][2]) so viel höher liegt als der des Silbers, daß auch für die feste Phase die Emissionsvorgänge über ein genügend großes Temperaturintervall gemessen werden können, um *b* und *A* einigermaßen zuverlässig zu bestimmen.

Ein weiterer Vorteil gegenüber dem Silber besteht darin, daß die Verdampfungsgeschwindigkeit des Goldes bedeutend kleiner ist — die kleinste der drei zunächst untersuchten Metalle. Infolgedessen war der Niederschlag an der gekühlten Anode auch nach stundenlangen Messungen immer noch so gering, daß er sich in keiner Weise störend bemerkbar

[1]) S. Dushman, Phys. Rev. (2) **21**, 623, 1923.

[2]) Landolt-Börnstein, Phys. Chem. Tab., l. c.

machte. Erwähnenswert ist auch der große Unterschied in der Struktur des Goldkondensats gegenüber der des Silbers. Während — wie oben erwähnt — das Silber eine faserige Struktur besaß, wo in Richtung des Temperaturgradienten die Festigkeit bedeutend größer war als senkrecht dazu, konnte bei dem Goldniederschlag nicht die Andeutung einer Struktur ohne Ätzung bemerkt werden, er bildete im Gegenteil ein gleichmäßig stark reflektierendes Häutchen, das ähnlich einem galvanischen Niederschlag die Oberfläche der Anode überzog.



Fig. 3.

Ein weiterer Unterschied gegenüber dem Verhalten des Silbers war der, daß nach dem Kristallisieren die Oberfläche in allen Fällen nahezu glatt war und nur eine schwache Dendritenbildung zeigte. Diese Erscheinung ist zweifellos von großer Wichtigkeit für die Bestimmung der Konstanten A und A_0, weil die durch die Dendritenbildung hervorgerufene Wellung der kristallisierten Oberfläche eine unkontrollierbare Vergrößerung derselben hervorruft, welche (s. unten) die Emissionsvorgänge im Schmelzpunkt prinzipiell beeinflussen kann. Fig. 3 zeigt eine mikrophotographische Aufnahme der Oberfläche des Goldregulus unmittelbar nach den Messungen in etwa fünffacher Vergrößerung.

Meßresultate. Als Material wurde Feingold (Heraeus) benutzt, wovon der Ofen im Durchschnitt 56 g faßte. Sehr viel günstiger als bei

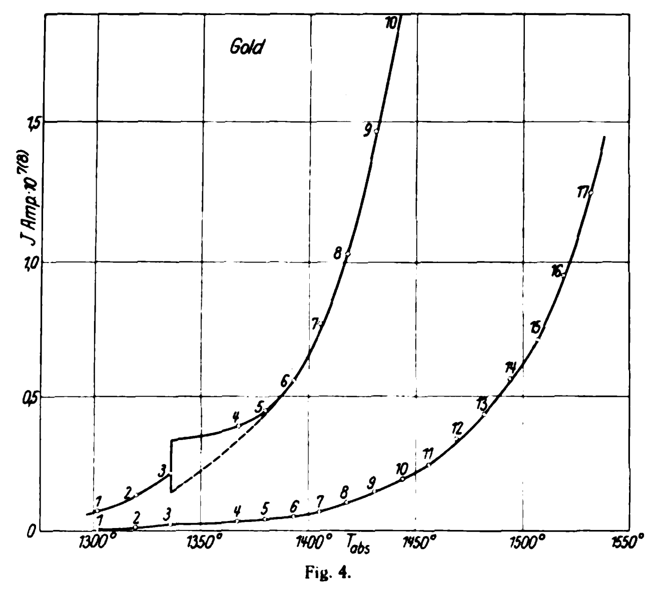


Fig. 4.

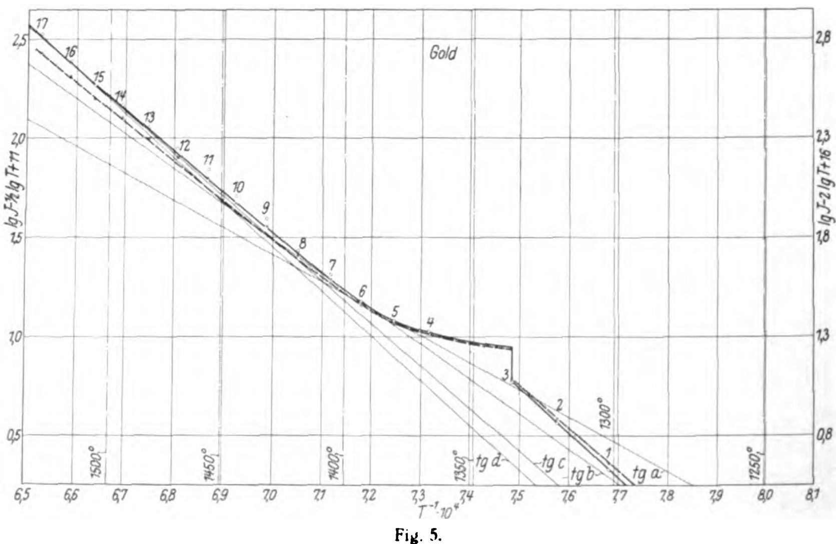


Fig. 5.

den Silbermessungen war die Tatsache, daß Gold bedeutend weniger Gase abgab und infolgedessen im Schmelzpunkt nach wenigen Kristallisationsprozessen keine merklichen Gasmengen mehr in Freiheit setzte.

Das verwandte Anodenpotential betrug 424 Volt, die Sättigungsspannung bei der höchsten verwendeten Temperatur war etwa 280 Volt. Die Messungen begannen bei einer Temperatur von ungefähr 1030° C,

Tabelle 3. Gold.

I Nr.	II J (Amp. . 10^{-9})	III $T_{abs.}$	IV $^1/_2 . \lg T$	V $2 . \lg T$	VI $T^{-1} . 10^{-4}$	VII $\lg J - {}^1/_2 \lg T$	VIII $\lg J - 2 \lg T$	
1	0,763	1302	1,557	6,229	7,680	0,325	0,653	(?)
2	1,355	1320	1,560	6,241	7,576	0,569	0,888	
3	2,171	1336	1,565	6,252	7,485	0,772	1,085	Schmp.
4	3,93	1367	1,568	6,272	7,315	1,027	1,323	
5	4,49	1380	1,570	6,280	7,246	1,083	1,373	
6	5,618	1393	1,572	6,288	7,179	1,178	1,462	
7	7,75	1405	1,574	6,295	7,117	1,316	1,594	
8	10,34	1418	1,576	6,303	7,052	1,439	1,711	
9	14,83	1431	1,578	6,311	6,988	1,597	1,860	
10	19,78	1444	1,580	6,320	6,925	1,716	1,976	
11	26,85	1456	1,582	6,326	6,868	1,847	2,103	
12	34,26	1469	1,584	6,334	6,807	1,951	2,201	
13	43,82	1482	1,585	6,342	6,747	2,056	2,300	
14	56,74	1494	1,587	6,349	6,693	2,167	2,405	
15	71,34	1507	1,589	6,356	6,636	2,264	2,497	
16	95,50	1519	1,591	6,363	6,583	2,389	2,617	
17	125,85	1532	1,593	6,371	6,527	2,507	2,729	

Tabelle 4. Gold.

I Mittl. Temp.		II fest 1315°	III tg a 1385°	IV tg b 1405°	V tg c 1450°	VI tg d 1530°	VII Potenz
T^{-1}	α)	7576	6667	6667	6667	6667	10^{-7}
	β)	7485	7407	7407	7407	7407	10^{-7}
$T_{abs.}$	α)	1320°	1350°	1350°	1350°	1350°	—
	β)	1336°	1500°	1500°	1500°	1500°	—
$\lg J$	α)	0,3366	1,4432	1,6631	1,8030	1,7930	— 9
T	β)	0,1290	0,4153	0,3402	0,1851	0,0982	— 9
$\lg J$	α)	0,569	0,860	0,775	0,642	0,555	— 11
$^1/_2 \lg T$	β)	0,772	1,867	2,075	2,205	2,195	— 11
	b	52 000	31 200	40 400	49 600	51 900	—
	b_0	50 000	29 100	38 300	47 400	49 800	—
	φ	4,49	2,70	3,49	4,28	4,48	—
	φ_0	4,32	2,51	3,30	4,09	4,30	—
	A	$8,5 . 10^6$	$1,4 . 10^0$	$1,0 . 10^2$	$5,6 . 10^5$	$3,1 . 10^6$	—
	A_0	$4,0 . 10^1$	$5,8 . 10^{-6}$	$4,4 . 10^{-4}$	$2,6 . 10^0$	$1,3 . 10^1$	—

waren aber in diesem Bereich noch nicht ganz zuverlässig. Die obere Grenze war bei 1260°, so daß bei diesem Metall insgesamt ein Temperaturintervall von 230° durchlaufen wurde. Tabelle 3 und 4 enthalten

die Meßresultate, welche die Diagramme (Fig. 4 und 5) darstellen. Die Kurven setzen sich aus 17 Punkten zusammen, eine Steigerung ihrer Zahl erschien unnötig, weil der Verlauf der registrierten Kurven in den Intervallen zwischen den ausgemessenen Punkten so regelmäßig ist, daß sich keine Vergrößerung der Genauigkeit ergeben würde.

Fig. 4 zeigt den Verlauf der Elektronenemission des Goldes als Funktion der Temperatur derart, daß der untere Teil der Kurve (Nr. 1 bis 10) neben der vollständigen im zehnfachen Ordinatenmaßstab gezeichnet ist, um den Verlauf in der Umgebung des Schmelzpunktes deutlicher zu zeigen. Die Durchmesser der kleinen Kreise geben die Genauigkeit der Ausmessung der Platte ungefähr an. Da aber für diese Auswertung mehrere Platten verwendet wurden, weil der ganze Temperaturbereich nicht mit der erforderlichen Genauigkeit auf einer einzigen Platte aufgezeichnet werden konnte, so nimmt daher auch die Genauigkeit in den oberen Teilen der Kurve etwas ab. Die Streuung der Punkte um die mittlere Kurve ist ziemlich groß und merkwürdigerweise bei Gold am größten von allen Metallen, sie ließ sich aber trotz mehrfacher Wiederholung der Messungen und großer Sorgfalt beim Entgasen nicht vermeiden. Es wurden im ganzen von Gold acht Diagramme aufgenommen.

Bemerkenswert ist der Verlauf der Emission am Schmelzpunkt zwischen den Punkten Nr. 3 und Nr. 6. Der Verlauf der Kurve im Schmelzpunkt konnte nämlich nicht immer reproduzierbar gemessen werden. Besonders stark zeigte sich dieser Unterschied bei der Aufnahme der Kurve im ansteigenden Sinne und im absteigenden. Diese Erscheinung würde also dahin zu deuten sein, daß der Kristallisationsprozeß und das Schmelzen im Sinne der negativen Emission durchaus nicht reversibel ist. Diese hysteresisartige Erscheinung bezog sich allerdings nur auf die unmittelbare Nachbarschaft des Schmelzpunktes, bei höheren wie bei tieferen Temperaturen war die Übereinstimmung wieder vollständig. Die in der Kurve (Fig. 4) umschriebene Fläche zeigt den Verlauf der maximalen Abweichungen, die gemessen werden konnten. Er wurde mit geringen Abweichungen stets an derselben Stelle gefunden. Die punktierte untere Grenze gibt den Verlauf bei der Kristallisation. — Ausführlich ist dieser Vorgang bei der gemeinsamen Diskussion der Resultate behandelt.

Fig. 5 zeigt den Verlauf der Emissionskurve im logarithmischen Diagramm. Hier ergibt sich noch deutlicher als bei Silber die Abweichung der Emissionsgeraden in dem Sinne, daß mit steigender Tempe-

ratur die Austrittsarbeit wächst. Auch hier bedeutet die ausgezogene Kurve den Verlauf des $T^{1/2}$-Gesetzes, die gestrichelte mit dem auf der rechten Seite des Diagramms angegebenen Ordinatenaßstab die quadratische Abhängigkeit.

In derselben Weise wie bei Silber sind an den gekrümmten Emissionsverlauf des geschmolzenen Metalls die Tangenten *a* bis *d* gelegt; die hieraus errechneten Konstanten enthält Tabelle 4.

Bemerkenswert dürfte bei diesem Diagramm sein, daß die Temperaturunabhängigkeit für den festen Körper erwiesen zu sein scheint, soweit eine Messung innerhalb eines so kleinen Temperaturbereichs zuverlässig sein kann, da die Punkte 1 bis 3 gut auf einer Geraden liegen, wobei Nr. 1 nicht einmal mit Sicherheit bestimmt werden konnte. Die daraus bestimmte Austrittsarbeit erscheint deswegen zuverlässig, weil für das quadratische Emissionsgesetz die Größe der Konstanten A_0 sich sehr befriedigend mit dem Wert 40 der theoretischen Forderung 60,2 nähert. Da eine ganz geringe Änderung der Austrittsarbeit diesen Wert schon um Zehnerpotenzen bei gleichen J- und T-Werten ändert, so scheint die Bestimmung auf 0,1 Volt zutreffend zu sein.

Die in dem Diagramm (Fig. 4) erwähnte starke Streuung der Punkte im flüssigen Bereich macht sich bei den Punkten 3 bis 13 im logarithmischen Diagramm stärker bemerkbar.

Kupfer. (Allgemeines.) Weitaus den interessantesten Verlauf der Elektronenemission zeigte Kupfer.

Beim Einschmelzen und Entgasen der Kupferkathoden im Hochvakuum zeigten sich einige Erscheinungen, welche deshalb erwähnt werden sollen, weil sie offenbar bisher noch nicht beschrieben worden sind und sicherlich den Verlauf der Emission stark beeinflussen.

Die wesentlichste Beobachtung war zunächst die, daß Kupfer bedeutend stärker verdampft als Gold, allerdings bei weitem nicht so stark wie Silber. Völlig anders als bei dem letztgenannten Metall ist aber der Metallniederschlag an der Anode. In den meisten Fällen wurde zwar nur eine stärkere Niederschlagsbildung als bei Gold gefunden, welche sich in der Form (starke homogene Häute) nicht qualitativ unterschieden. Irgend eine direkt sichtbare Struktur kristalliner Art war nicht zu erkennen, im Gegensatz zu Silber. Zuweilen wurde aber bei hohen Temperaturen (1500 bis 1600° C), die eine Messung der Emission wegen zu großer Dampfdichte und der damit verbundenen Lichtbogengefahr ausschloß, die Bildung von fadenförmigen, hochglänzenden Kristallgebilden gefunden, die offenbar monokristalline Struktur besitzen und



ganz außerordentlich dünn sind, so daß sie dem bloßen Auge wie rot gefärbte Wattefasern erschienen, welche der gekühlten Anode das Aussehen gaben, als sei sie mit einer stark glänzenden wolligen Substanz bedeckt. Nach vielen mißglückten Versuchen konnte ein einzelnes zusammenhängendes Individuum fast unbeschädigt zwecks näherer Untersuchung losgelöst und nach schwacher Ätzung mit verdünnter Salpetersäure auf einem Objektträger unter dem Deckglas in Kanadabalsam eingebettet werden. Es wurden dann photographische Aufnahmen sowohl

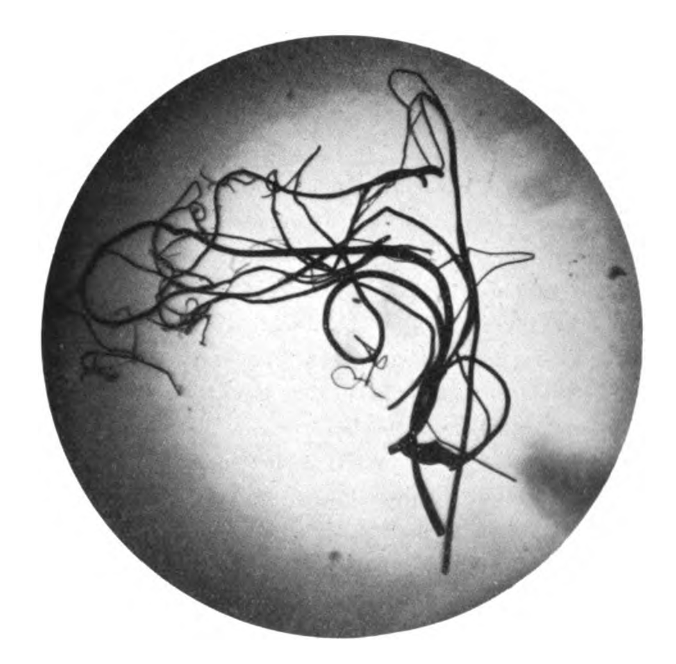


Fig. 6.

im durchfallenden wie im auffallenden Licht angefertigt, von denen je eine in Fig. 6 und 7 abgebildet ist. Beide Aufnahmen wurden mit einer apochromatischen kurzgefaßten Ölimmersion (C. Zeiss) angefertigt; diejenige im durchfallenden Licht, um die Umrisse des Präparats festzulegen, diejenige im auffallenden, um das Reflexionsvermögen zu zeigen. Der Durchmesser des Präparats in seiner größten Dimension beträgt 0,55 mm, sodaß sich die Vergrößerung in Fig. 6 zu 1 : 97 errechnet. Der Durchmesser der feinsten erkennbaren Fäden ist hiernach etwa 0,1 μ. Selbstverständlich ergeben diese Bilder keinen richtigen Eindruck von der räumlichen Form der Kristalle, weil die dreidimensionalen Gebilde

unter dem Deckglas stark deformiert wurden. Das in Fig. 7 dargestellte Präparat im auffallenden Licht ist das gleiche wie in Fig. 6, die vorgenommene Ätzung läßt an manchen Stellen die faserförmige Struktur der Fäden erkennen. Entstellend wirken hier die durch das Deckglas entstandenen Reflexe, die aber trotzdem gestatten, den starken Glanz der Kristalle zu erkennen.

Dafür, daß diese Gebilde aus ganz wenigen, wenn nicht aus einem einzigen Kristallindividuum bestehen, spricht die Beobachtung, daß die



Fig. 7.

durch Ätzung entstandenen Längsrillen im Präparat stets dem Umriß der Fäden parallel liefen und nirgends eine Stoßstelle zu erkennen war, es sei denn an den Stellen, wo eine Verästelung ansetzt.

Wie eingangs erwähnt, wurden diese Gebilde öfters erhalten, und zwar immer in ungefähr der gleichen Größe und Form, während in anderen Fällen bei scheinbar gleichen Temperatur- und Evakuierungsbedingungen nicht eine Spur von ihnen zu finden war. Trotz mannigfacher Versuche waren die Entstehungsbedingungen nicht genau festzulegen, sodaß von einer unbedingten Reproduzierbarkeit nicht gesprochen werden kann.



Auch in einer anderen Beziehung zeigte sich ein bemerkenswertes Abweichen im Verhalten des Kupfers von dem seiner Schwestermetalle: Zunächst hat bekanntlich Kupfer die Eigenschaft, mit seinem Oxyd — Cu_2O — ein Eutektikum bei 3,4 %[1] zu bilden, nach neueren Versuchen sogar Bereiche der Mischbarkeit zu besitzen. Das bei diesen Untersuchungen verwendete reinste erhältliche Elektroytkupfer hatte nun, wie die metallographischen Untersuchungen ergaben, stets einen etwa 0,5 % Cu_2O-Gehalt, der sich hinsichtlich der Emissionsvorgänge außerordentlich störend bemerkbar machte. Wurde nämlich der Ofen zuerst mit äußerlich sorgfältig gereinigtem Kupfer in Form von Drahtstücken beschickt, so zeigte sich zunächst, wie bei allen durch Elektrolyse gewonnenen Metallen, eine starke Wasserstoffabgabe durch Erhitzen. Es wurde daher der Temperaturanstieg so klein gewählt, daß stets ein Vakuum von mindestens $5 \cdot 10^{-5}$ mm erhalten blieb, so daß sich der Prozeß trotz des vorher leer entgasten Ofens über etwa 4 Stunden erstreckte. Nachdem das Metall im Augenblick des Schmelzens eine plötzliche, aber nicht sehr große Gasabgabe vollzogen hatte, wurden die Abgaben geringer, blieben aber immer noch merklich. Wurde der Ofen dann nach einer Stunde wieder abgekühlt und dann dem Rezipienten entnommen, so zeigte das Metall einen Überzug mit einer ganz dünnen, dunkel gefärbten Oxydhaut. Diese wurde mit Hilfe eines Stirnfräsers von etwa 3 mm Durchmesser völlig entfernt und dann der Schmelzprozeß wiederholt. Die Gasabgabe war dann regelmäßig bedeutend kleiner als bei dem vorhergehenden Mal, auch zeigte sich die plötzliche Abgabe beim Schmelzen nicht mehr sehr merklich, dafür war aber nach dem Erstarren die Oberfläche wiederum mit einer Oxydhaut überzogen. Da aber das Vakuum stets auf mindestens der oben angegebenen Höhe erhalten wurde, so war eine Oxydation der Oberfläche durch Gasreste ausgeschlossen. Andererseits war es unmöglich, solche Oberflächen zu Emissionsmessungen zu benutzen, weil erfahrungsgemäß der Einfluß von Sauerstoff auf den Elektronenaustritt[2][3] außerordentlich groß ist, so daß die Messungen unzuverlässig geworden wären. Es wurde deshalb auf alle mögliche Weise versucht, die Bildung einer solchen Schicht zu verhindern. Naheliegend war die Anwendung einer Wasserstoffatmosphäre von wenigen Millimetern zur Reduktion. Trotzdem zeigte jede darauf folgende Schmelze im Vakuum wieder diesen Effekt. Es konnte sich also nur um eine all-

---

[1] E. Heyn, Mitt. Kgl. Techn. Vers.-Anstalt Berlin 1900, S. 315.
[2] K. H. Kingdon, Phys. Rev. (2) **23**, 774, 1924; (2) **24**, 510, 1924.
[3] L. R. Koller, ebenda (2) **25**, 216, 1925.

mähliche Abgabe des gelösten Oxyds an die Oberfläche handeln, die durch eine möglicherweise bei hohen Temperaturen einsetzende Dissoziation beschleunigt wurde. Diese Annahme wurde dadurch gestützt, daß nach zum Teil wochenlanger Behandlung des Kupfers in der oben angegebenen Weise allmählich eine Oxydverarmung eintrat und schließlich das Metall fast ganz blank blieb. Von Zeit zu Zeit zeigten sich allerdings noch ganz kleine, meist scharf nach Kristallitgrenzen abgezirkelte Oxydflecken, deren Größe aber gegenüber der blanken Oberfläche so klein war, daß sie vernachlässigt werden konnten.

Um die Gewißheit zu haben, daß das verwendete Kupfer durch die zahlreichen Schmelzprozesse im Vakuum und die Desoxydationsmaßnahmen nicht verunreinigt worden war, wurden 42,82 g eines Regulus der chemischen Untersuchung unterzogen[1]). Es verblieb ein Rückstand von 0,045 %, wovon 0,01 % aus SiO_2, 0,035 % aus Al_2O_3 (+ Spuren von Fe_2O_3) bestanden. Die mikroanalytische Bestimmung auf Sauerstoff ließ die Möglichkeit zu, daß 0,25 % Cu_2O vorhanden waren. Nachgewiesen wurde aber kein Oxyd. — Zu dem ersten Befund sei bemerkt, daß das Kupfer in einem „Aloska"-Ofen (l. c.) geschmolzen worden war, von dessen Wänden die Seitenteile des Regulus schwer entfernbare Spuren trugen, die sogar mit dem bloßen Auge noch sichtbar waren. Da die Masse vornehmlich aus SiO_2 und Al_2O_3 besteht, so ist es wahrscheinlich, daß diese kleinen Reste in der Analyse allein zum Ausdruck kommen, daß das Material aber innerhalb der erlangten Genauigkeitsgrenzen der Analyse rein war.

Das Aussehen einer im Hochvakuum kristallisierten Kupferoberfläche unterschied sich sehr wesentlich von den unter gleichen Bedingungen entstandenen Flächen von Silber und Gold. Während bei Gold nur eine ganz flache Wellung der Oberfläche zuweilen festzustellen war (Fig. 3), die bei geeigneten Abkühlungsbedingungen auch völlig verschwand, zeigten sich bei völlig desoxydiertem Kupfer stets starke Narbungserscheinungen von sehr regelmäßiger Struktur. Fig. 8 zeigt unter etwa 10facher Vergrößerung die Photographie einer solchen noch im Ofen befindlichen, ungeätzten Kupferoberfläche. Da die Narbung in den Furchen eine Tiefe von bis zu 0,2 mm erreichen konnte, so ist hier eine beträchtliche Oberflächenvergrößerung gegenüber dem geschmolzenen Metall aufgetreten, die wiederum sehr stark von den Kristallisations-

[1]) Die Analyse wurde im hiesigen Chemischen Institut der Universität von Herrn cand. chem. Winkel ausgeführt. Ihm sowohl wie Herrn Jander sei an dieser Stelle verbindlichst gedankt.



Fig. 8.

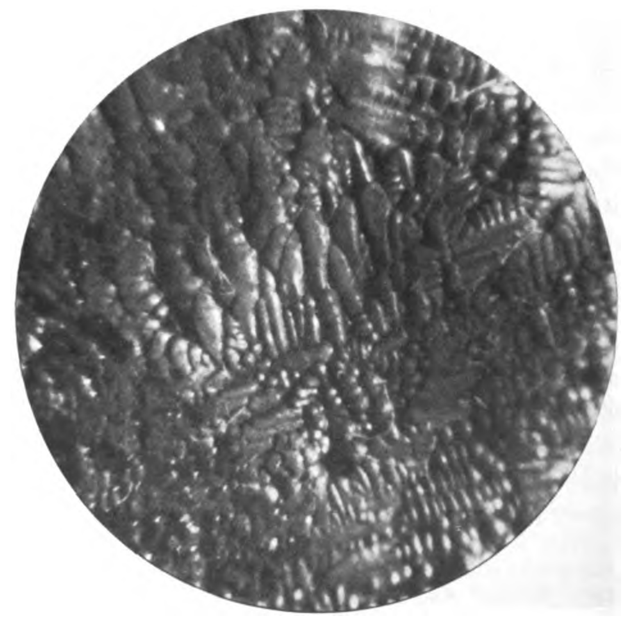


Fig. 9.

bedingungen abhängt. Auffällig ist die Regelmäßigkeit der Narben und das Vorherrschen des rechten Winkels. Zweifellos besteht der erstarrte Regulus aus sehr wenigen Kristallindividuen, was eigentlich zu erwarten ist, da diese Ofenanordnung ähnlich derjenigen zur Erzeugung großer Einkristalle ist. Die Neigung, zum Einkristall zu wachsen, scheint bei Kupfer aber bedeutend größer zu sein als bei Silber und Gold. Da aber die Tiefe der Narbung stark von der Oxydfreiheit abzuhängen scheint, und ferner von der Abkühlungsgeschwindigkeit des erstarrten Materials, so wäre der Schluß möglich, daß die Verdampfungsgeschwindigkeit bei Kupfer sehr stark von der Orientierung der Kristallflächen abhängt. Zum Vergleich ist das Aussehen einer nicht ganz desoxydierten Kupferoberfläche unter den gleichen Abkühlungsbedingungen in Fig. 9 in etwa 8 facher Vergrößerung dargestellt. Man sieht hier, daß die Narbung bedeutend kleiner geworden ist.

Die endgültige Entscheidung über die Ursache der Vorgänge ist wohl erst dann möglich, wenn zuverlässige Messungen über die Temperaturabhängigkeit der Verdampfungsgeschwindigkeiten im Hochvakuum vorliegen, und zwar von völlig reinen Metallen und Einkristallen. Es sind solche Untersuchungen vom Verfasser in Aussicht genommen, welche den Zweck verfolgen sollen, den Einfluß der Kathodenverdampfung in der Nähe des Schmelzpunktes auf die elektrischen Emissionsvorgänge zu klären.

Meßresultate. Wie schon erwähnt, wurde reinstes Elektrolytkupfer als Ausgangsmaterial benutzt; der Ofen enthielt im Mittel 36 g. Es wurden von Kupfer insgesamt acht Aufnahmen gemacht, von denen vier zuverlässig genug erschienen, um ausgewertet werden zu können. Die im Mittel benutzte Anodenspannung betrug 420 Volt. Obgleich der Schmelzpunkt des Kupfers nur etwa 20° (1084°) höher liegt als der des Goldes, so konnte doch der Emissionsverlauf bedeutend weiter im festen Zustand verfolgt werden, weshalb die Konstanten auch bedeutend zuverlässiger zu bestimmen waren. Tabelle 5 zeigt das quantitative Resultat der Kupfermessungen, wo in dem Intervall von 1003 bis 1357° C im ganzen 25 Punkte ausgewertet wurden. Somit ist das durchmessene Intervall von insgesamt 354° auch das größte der bisher ausgeführten Messungen.

In Fig. 10 ist in derselben Weise wie bei den bisher besprochenen Metallen die Elektronenemission des Kupfers als Funktion der Temperatur in zwei um den Faktor 10 hinsichtlich der Ordinate verschiedenen Kurven dargestellt. Die Streuung der Punkte um die Kurve ist sehr gering.

Tabelle 5. Kupfer.

I Nr.	II J (Amp. . 10^{-9})	III $T_{abs.}$	IV $^1/_2 \lg T$	V $2 \lg T$	VI $T^{-1} . 10^{-4}$	VII $\lg J - {}^1/_2 \lg T$	VIII $\lg J - 2 \lg T$
1	0,49	1276	1,553	6,212	7,837	0,139	0,480
2	1,49	1312	1,559	6,236	7,622	0,615	0,938
3	2,43	1329	1,562	6,247	7,524	0,825	1,140
4 a	5,66	1356	1,566	6,265	7,369	1,187	1,488
4 b	3,45	1356	1,566	6,265	7,369	0,972	1,273
4 c	6,88	1356	1,566	6,265	7,369	1,272	1,582
4 d	3,36	1357	1,566	6,265	7,369	0,960	1,261
5	4,83	1389	1,572	6,286	7,194	1,113	1,398
6	5,39	1395	1,572	6,289	7,168	1,159	1,443
7	6,18	1402	1,574	6,294	7,127	1,217	1,497
8	6,97	1408	1,574	6,297	7,102	1,269	1,546
9	7,87	1417	1,576	6,303	7,060	1,320	1,593
10	9,10	1421	1,576	6,305	7,042	1,371	1,644
11	10,78	1428	1,578	6,310	6,998	1,455	1,723
12	12,92	1433	1,578	6,313	6,973	1,513	1,778
13	14,04	1441	1,579	6,317	6,940	1,568	1,830
14	16,85	1447	1,580	6,320	6,916	1,647	1,906
15	20,11	1454	1,581	6,325	6,878	1,721	1,978
16	23,82	1459	1,582	6,328	6,854	1,795	2,049
17	28,2	1467	1,583	6,334	6,817	1,867	2,117
18	33,9	1472	1,584	6,336	6,793	1,947	2,195
19	40,0	1479	1,585	6,340	6,757	2,017	2,262
20	46,5	1485	1,586	6,343	6,734	2,082	2,324
21	54,8	1492	1,587	6,348	6,702	2,152	2,391
22	62,8	1497	1,588	6,350	6,680	2,210	2,448
23	81,5	1505	1,589	6,345	6,644	2,322	2,557
24	128,7	1523	1,590	6,363	6,588	2,519	2,748
25	145,4	1530	1,591	6,365	6,566	2,571	2,797

Tabelle 6. Kupfer.

I Mittl. Temp.	II fest 1316°	III tg a 1380°	IV tg b 1400°	V tg c 1430°	VI tg d 1480°	VII tg e 1530°	VIII Potenz $T_{abs.}$
$\lg J - {}^1/_2 \lg T$							
α)	1,187	1,615	2,070	2,410	2,613	2,664	— 11
β)	0,139	0,630	0,815	1,000	1,000	1,500	— 11
T^{-1} α)	7370	6667	6540	6540	6540	6540	$. 10^7$
β)	7837	7692	7400	7220	7100	6877	$. 10^7$
T_{abs} α)	1356°	1500°	1529°	1529°	1529°	1529°	—
β)	1276°	1300°	1351°	1385°	1408°	1454°	—
b	52170	22100	33900	47500	66000	79700	$. 10^0$
b_0	50200	19800	31900	45500	63700	77500	$. 10^0$
φ	4,50	1,91	2,93	4,10	5,70	6,90	$. 10^0$
φ_0	4,33	1,79	2,75	3,92	5,50	6,69	$. 10^0$
A	$1,4 . 10^7$	$3,2 . 10^{-3}$	$7,2 . 10^0$	$1,4 . 10^5$	$4,1 . 10^{10}$	$3,5 . 10^{14}$	—
A_0	$6,5 . 10^1$	$6,0 . 10^{-10}$	$4,0 . 10^{-5}$	$6,2 . 10^{-1}$	$1,5 . 10^6$	$1,2 . 10^9$	—

Besonders auffallend bei dem Verlauf der Emission des Kupfers ist, daß die Diskontinuität im Schmelzpunkt hier das entgegengesetzte Vorzeichen besitzt wie bei den anderen Metallen. Während sich bei Gold die Hysterese beim Auf- und Abwärtsgang des Prozesses in Schwankungen oberhalb und unterhalb des Emissionswertes des geschmolzenen Metalls im Schmelzpunkt äußerte, ist hier die Schwankung nur auf einen verhältnismäßig kleinen Bereich oberhalb dieser Größe beschränkt. Die gemessenen Grenzen der Emission sind durch die beiden Kurvenzüge zwischen den Punkten 3 bis 4c und 3 bis 4a angedeutet. Die Kurve

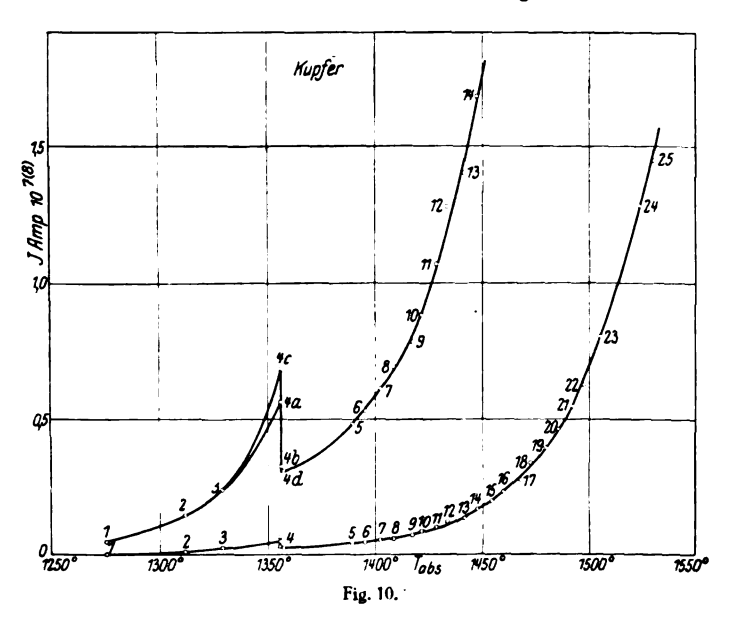


Fig. 10.

zeigt eine plötzliche Verringerung der Gesamtemission bei Übergang des Kupfers in den flüssigen Zustand. Dieser Vorgang ist unten näher diskutiert.

Fig. 11 zeigt den logarithmischen Verlauf der Kurve, ebenso wie früher, gestrichelt für das quadratische Emissionsgesetz, ausgezogen für das $T^{1/2}$-Gesetz. Auch hier zeigt sich eine befriedigende Geradlinigkeit für den festen Zustand und eine sehr viel deutlicher ausgeprägte Krümmung der Kurve im flüssigen Bereich. Hier gestatten die Tangenten *a* bis *e*, die an den jeweiligen Berührungspunkten herrschenden Konstanten zu bestimmen, welche in Tabelle 6 dargestellt sind. Als Grenzemission des festen Kupfers ist bei der Konstruktion der Kurven (Fig. 11) der Punkt 4a als richtig angenommen worden, einerseits deshalb, weil er sich in den

meisten Fällen reproduzieren ließ, andererseits, weil er sich zwanglos dem geradlinigen Verlauf der Punkte 1 bis 3 anschloß.

Bemerkenswert ist dabei die genaue Übereinstimmung der Größe A_0 mit dem Wert 65 und dem theoretischen 60,2 Amp./cm². Es sei aber dabei betont, daß diese Übereinstimmung auf einem Zufall beruhen muß, weil die Meßgenauigkeit nicht erreicht wurde, welche zur Erlangung einer solchen Übereinstimmung erforderlich ist. Gerade in diesem Falle dürfte die Unberechenbarkeit der Kathodenoberfläche größere Fehler verursachen.

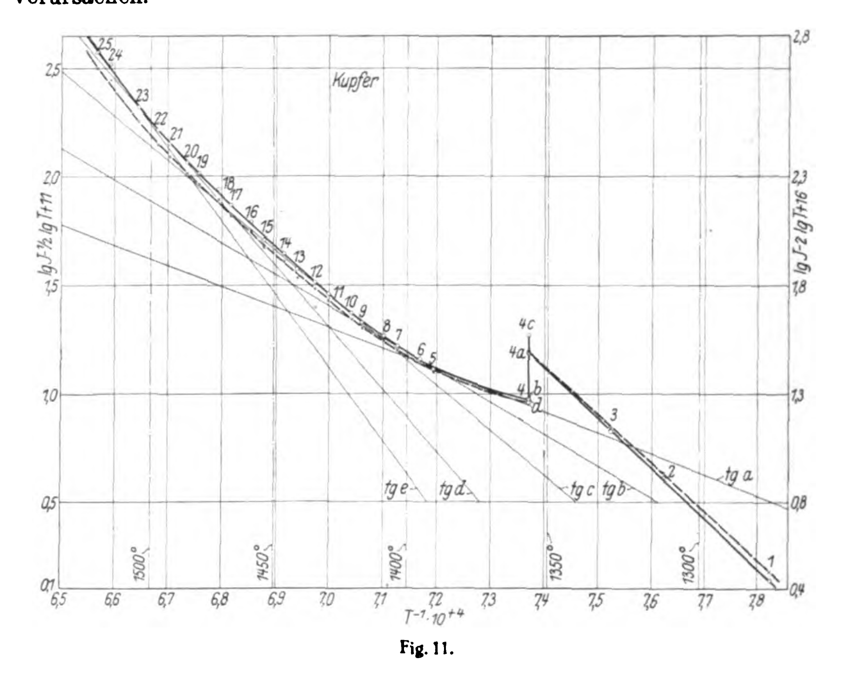


Fig. 11.

D i s k u s s i o n d e r M e ß e r g e b n i s s e. Um eine Übersicht über die bisher geschilderten Resultate zu erhalten, sollen zunächst diejenigen Vorgänge bei den glühelektrischen Schmelzdiagrammen besprochen werden, welche allen drei Metallen gemeinsam sind.

Der grundlegende Unterschied zwischen der Glühemission flüssiger und fester Metalle ist offensichtlich der, daß sich im ersten Falle bei allen Metallen die Konstanten A und b (bzw. A_0 und b_0) temperaturabhängig zeigten, während bei den Metallen, bei welchen die f e s t e Phase der Emissionsmessung über einen genügend großen Temperaturbereich zugänglich war, die Konstanz von A und b sichergestellt werden konnte.

Ferner ist allen Kurven gemeinsam, daß nach Abschluß des Schmelzprozesses die glühelektrische Austrittsarbeit sehr erheblich sinkt, wobei die Konstante A ebenfalls um mehrere Zehnerpotenzen kleiner wird. Bei höheren Temperaturen steigen die Werte der Konstanten, sowohl von A wie von b, zunächst schnell, dann langsamer an und erreichen bei der gemessenen Höchsttemperatur bei Silber annähernd, bei Gold fast genau

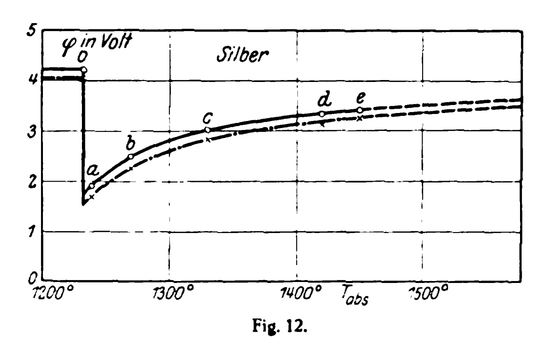


Fig. 12.

den Wert für das kristalline Material, während bei Kupfer der Wert für den festen Zustand um etwa 30% überschritten wird. Die Fig. 12, 13 und 14 zeigen den Verlauf von φ (⊙) (ausgezogen) und φ_0 (⊗) (gestrichelt) als Funktion der Temperatur. Die Werte sind den Tabellen 2, 4 und 6 entnommen. Selbstverständlich kann es sich bei dieser Art von Darstellung nur um eine ungefähre Temperaturangabe handeln.

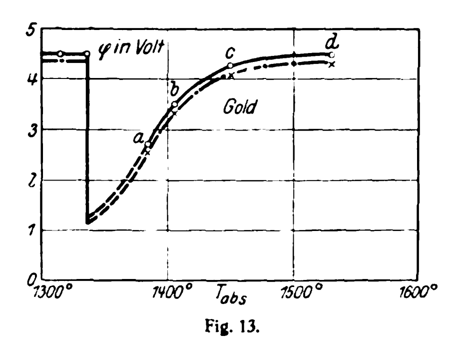


Fig. 13.

Da man bei der Emission nach dem Schmelzen es mit einer kontinuierlich verlaufenden Kurve zu tun hat, so folgt aus dem Bau der Gleichungen (1) und (2), daß die Konstanten A und A_0 einen ähnlichen Verlauf haben müssen. Fig. 15 zeigt für die drei Metalle gemeinsam den Verlauf von $\lg A = f(T)$ ausgezogen, von $\lg A_0 = f(T)$ gestrichelt. Der Verlauf der Kurve zwischen dem Schmelzpunkt und dem ersten

Meßpunkt höherer Temperatur konnte mangels Kenntnis der b-Werte nicht berechnet werden und ist daher extrapoliert. Diese Teile der Kurve sind punktiert. Irgendein Anhaltspunkt, wie der Verlauf in diesem Intervall in Wirklichkeit ist, besteht vorläufig nicht. Die nach der Theorie geforderte Allgemeingültigkeit von A_0 mit 60,2 Amp./cm² ist für kristallines Material erfüllt, wie aus Fig. 15 hervorgeht. Der theoretische Wert ist durch eine punktierte Linie angedeutet.

Eine weitere Erscheinung, die bei allen Schmelzdiagrammen gefunden wurde, ist die Diskontinuität des Emissionsverlaufes im Schmelzpunkt. Es ist auf den ersten Blick erstaunlich, daß bei früheren Untersuchungen dieser Vorgang überhaupt nicht — wie beim Verfasser[1]) — oder nur

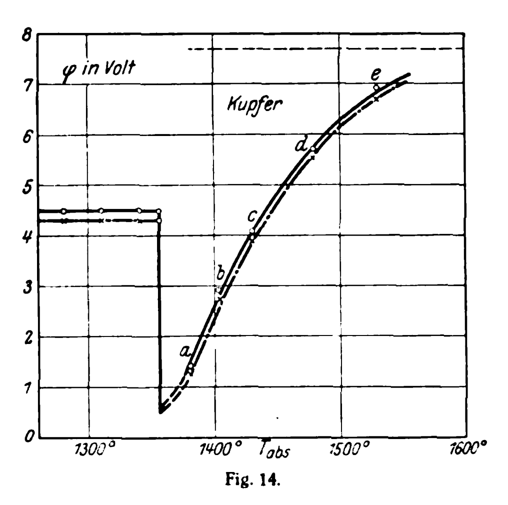


Fig. 14.

angedeutet — wie bei Seiliger[2]) — gefunden wurde. Die Erklärung hierfür ist aber einleuchtend, wenn man die experimentellen Methoden berücksichtigt. In nahezu allen Fällen verläuft ja der Schmelzprozeß nicht ideal, d. h. der bis dahin konstante Temperaturanstieg oder -abfall wird nicht plötzlich unterbrochen und durch ein Gebiet völliger Temperaturkonstanz ersetzt, sondern der Schmelzprozeß beginnt an einer irgendwie thermisch ausgezeichneten Stelle des Schmelzgutes und breitet sich nicht gleichmäßig über dieses aus. Da nun der Emissionsvorgang weitestgehend von den Vorgängen an der Oberfläche der Kathode abhängt, so werden die den Schmelzpunkt charakterisierenden Vorgänge im Emissionsverlauf erst dann bemerkbar werden, wenn auch die Oberfläche

---

[1]) A. Goetz, Phys. ZS. **24**, 377 ff., 1923; **26**, 206 ff., 1925.

[2]) S. Seiliger, Diss. Berlin, 1926.

völlig geschmolzen ist. Solange das nicht der Fall ist, wird sie während eines gewissen Zeitraumes zu einem Teil aus der kristallisierten Substanz, zum anderen Teil schon aus Schmelze bestehen, so daß z. B. beim Temperaturanstieg scharfe Sprünge bei der üblichen Meßanordnung sich nicht äußern können. Es wird im Gegenteil ein Ansteigen der Emission in dem Maße beobachtet werden, wie der Gehalt der Oberfläche an Schmelze zu- und an fester Substanz abnimmt. Die Bestimmung der Temperatur erfolgt nun durch Thermoelemente, die in allen den Fällen,

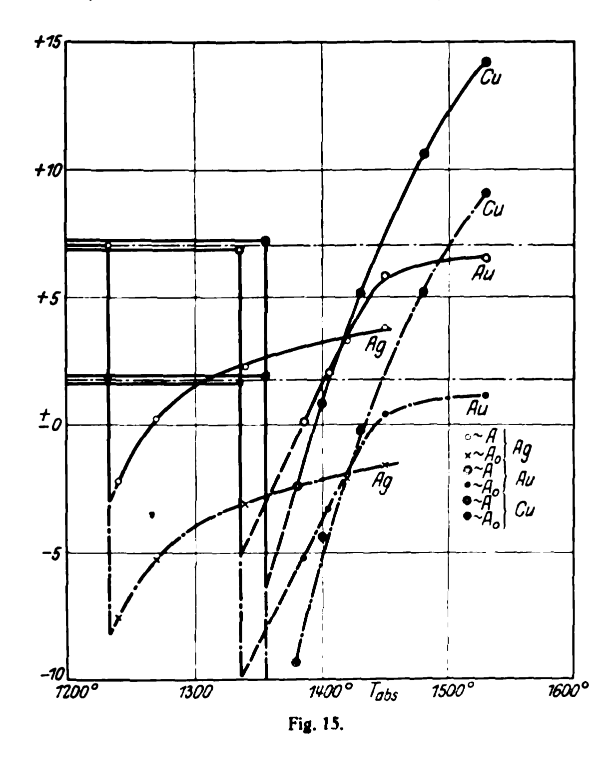


Fig. 15.

wo sie nicht unmittelbar unter der Oberfläche des Schmelzgutes angebracht sind, falsche Angaben in der Umgebung des Schmelzpunktes über den Ablauf der Zustandsänderung ergeben müssen, wie es z. B. bei der Anordnung von Seiliger der Fall war. Da dem Schmelzgut ständig neue Wärmemengen während des Schmelzens zugeführt werden, so bildet sich in allen den Fällen eine durchaus bemerkbare Temperaturdifferenz zwischen den Ofenwänden, Teilen des Thermoelementes und dem Schmelzgut aus (infolge der durch Elementschenkel, Schutzrohre usw. hervorgerufenen Asymmetrie der Wärmeleitung), in denen der Vorgang nicht

genügend Zeit zum Wärmeausgleich besitzt. Erfahrungsgemäß zeigte es sich bei den verwendeten Ofendimensionen, daß nur dann die Vorgänge einigermaßen einwandfrei festgestellt werden konnten, wenn die Schmelz- bzw. Kristallisationsdauer mindestens 20 Minuten betrug. Aus diesem Grunde heraus dürfte es zu erklären sein, weshalb der Verfasser bei seinen früheren Untersuchungen einen Sprung in der Emission nicht zu finden vermochte, erstens weil die Temperaturbestimmung durch Strahlungsmessung und rechnerische Extrapolation der Wärmetönung vorgenommen wurde, zweitens weil aus experimentellen Rücksichten der Temperaturanstieg zu schnell war. Seiliger verwendet zwar Thermoelemente, bringt jedoch die Lötstelle nicht im Schmelzgut, sondern im Entladungsraum an. Da aber die Wärmekapazität des gesamten geheizten Rezipienten groß ist gegenüber der des Schmelzgutes, so kann sich dementsprechend die Wärmetönung nicht bemerkbar machen. Die hier verwandte Messung der Emissionsvorgänge mit dem Doppelspiegelgalvanometer nach Saladin[1]) erleichterte zwar die Vermeidung der erwähnten Fehlerquellen beträchtlich, doch genügten die damit vorgenommenen Aufnahmen nicht, um den Verlauf im Schmelzpunkt völlig zu erfassen. Es wurde deshalb gleichzeitig die zweite Registriervorrichtung in der früher beschriebenen Form benutzt, welche den Verlauf von Druck, Elektronenemission und Temperatur registrierte. Die hiermit erhaltenen Resultate, die sich auf die Vorgänge in der unmittelbaren Nachbarschaft des Schmelzpunktes beziehen, sollen gesondert veröffentlicht werden, sobald ein größeres quantitatives Material vorhanden ist.

Soviel kann jedoch nach den bisherigen Messungen dieser Art als sicher angenommen werden, daß die zeitlichen Verschiebungen zwischen der die Emission bestimmenden Oberflächentemperatur und den Angaben der Thermoelemente bei der Kristallisation bedeutend größer sind als beim Schmelzen, weshalb den Messungen beim Temperaturanstieg größeres Gewicht beigelegt wurde als beim Temperaturabstieg.

Sehr naheliegend ist bei der Beurteilung der vorstehenden Resultate die Auffassung, daß der Sprung in der Emission lediglich ein sekundärer Effekt sei, der durch die plötzliche Zerstörung von Gasschichten usw. beim Schmelzen hervorgerufen sei, und daß dementsprechend die ideale Kurve eine solche Diskontinuität nicht aufweise. Gestützt wird diese Auffassung zweifellos dadurch, daß einmal der Sprung im positiven, einmal im negativen Sinne auftritt, wie z. B. bei Gold, wo die Sprünge

[1]) A. Goetz, ZS. f. Phys. 42, 329, 1927.

mit beiden Vorzeichen bei ein und demselben Metall auftreten. Das gesammelte Beobachtungsmaterial führt aber trotzdem zu der Auffassung von der zum mindesten qualitativen Realität der Sprünge. Neben ihrer ziemlich weitgehenden Reproduzierbarkeit ist zu beachten, daß die im vorliegenden Falle zur Untersuchung gelangenden Metalle andere Eigenschaften zeigen als diejenigen, bei denen die bisherigen glühelektrischen Erfahrungen gesammelt wurden. Während nämlich sonst Metalle mit hohen Schmelzpunkten — Wolfram, Tantal, Molybdän — in Bereichen untersucht wurden, die 600 bis 1000° unter ihrem Schmelzpunkt liegen, so sind die hier benutzten Metalle erst kurz vor dem Schmelzen den Emissionsmessungen zugänglich. Daher ist die Verdampfung dieser Metalle um das Vielfache — wahrscheinlich um Zehnerpotenzen — größer als die z. B. von Wolfram. Die an solchen Metallen gemachten Untersuchungen über die Bildung von Gashäuten und deren überragenden Einfluß auf die glühelektrischen Emissionsvorgänge können für die vorliegenden Verhältnisse nicht mehr maßgebend sein, weil es durchaus unwahrscheinlich ist, daß es hier zur Bildung monomolekularer Schichten kommen kann. Deren Existenz setzt nach Langmuir[1]) größere „Verweilzeiten“ der Gasmoleküle auf der Metalloberfläche voraus, als hier auftreten können, weil unter diesen Umständen die Oberfläche nicht mehr in dem Sinne dieser Theorie definiert ist, da sie sich infolge der hohen Verdampfungsgeschwindigkeit ständig neu bildet. Es hat sogar den Anschein, als ob solche Kathodenoberflächen die charakteristischen Emissionseigenschaften bedeuteud besser definiert wiederzugeben vermögen als die sonst üblichen. Da die untersuchten Metalle auch im festen Zustand schon erhebliche Verdampfungsverluste erleiden, so gelten diese Überlegungen auch für die kristalline Substanz, und es dürfte sich vielleicht daraus erklären, daß die theoretischen Werte für A_0 mit einer besseren Annäherung erreicht wurden, als sie, mit Ausnahme von Wolfram und Tantal (Dushman), für irgend ein anderes Material bestimmt werden konnten.

Die starke Verdampfung des Kathodenmaterials verursacht noch einen anderen Vorgang, der die Messungen erleichtert. Es zeigte sich nämlich im Verlauf der Messungen, daß der Einfluß des Vakuums im Entladungsraum auf die Größe und Konstanz des Sättigungsstromes über ein ziemlich großes Druckintervall ohne Einfluß war, sobald die Temperatur der Kathode so groß war, daß eine lebhafte Verdampfung

[1]) I. Langmuir, Journ. Amer. Chem. Soc. **39**, 1848, 1917; **40**, 1361, 1918.

auftrat. Ohne Zweifel handelt es sich hier um eine der in der Vakuumtechnik bekannten „clean up“-Erscheinungen[1]), d. h. eine Gasbindung durch den Niederschlag der Metalldämpfe an der gekühlten Anode. Wurde die Kathodentemperatur herabgesetzt, die Verdampfungsgeschwindigkeit damit also vermindert, so zeigten sich nach kurzer Zeit die bekannten Ionisationserscheinungen, ohne daß eine Druckänderung festgestellt werden konnte.

Was nun die theoretischen Folgerungen angeht, die aus den erhaltenen Resultaten gezogen werden können, so ist zu bemerken, daß vorläufig das relativ fehlerfreie quantitative Material, das zurzeit überhaupt vorhanden ist, wohl kaum ausreicht, irgendwelche speziellen Vorstellungen über den Mechanismus des Elektronenaustrittes hinreichend zu begründen. Es soll daher hier von einer theoretischen Diskussion abgesehen werden, solange nicht die Versuche auf andere Gruppen von Elementen ausgedehnt worden sind. Nur auf zwei Erklärungsmöglichkeiten für die Abweichungen der hiesigen Ergebnisse von anderen Untersuchungen sei zum Schlusse hingewiesen.

Die Temperaturabhängigkeit der Konstanten des Emissionsgesetzes steht mit allen bisherigen Befunden im Widerspruch. Außerdem widerspricht das Vorzeichen der Änderung der Austrittsarbeit ihrer physikalischen Definition. Nach Debye[2]) und Schottky[3]) ist diese Größe gegeben als die Summe der Kräfte, die das emittierte Elektron beim Durchtritt durch die Kathodenoberfläche zu überwinden hat, und die sich zusammensetzt aus den Wirkungen der Bildkraft, der Doppelschicht Kathode–Vakuum und der Bindung des Elektrons im Metall. Die letztgenannte Komponente dürfte am wesentlichsten durch den Schmelzprozeß beeinflußt werden, weil sie von der Größe der Atomabstände abhängt, und zwar in dem Sinne, daß mit steigenden Abständen die Austrittsarbeit kleiner wird. Durch die beim Schmelzen auftretende Volumenvergrößerung ist also eine, wenn auch geringe Verringerung von b begründet, eine starke Vergrößerung bei weiterem Temperaturanstieg widerspricht der Tatsache der Wärmeausdehnung. Eine Erklärungsmöglichkeit besteht nun darin, daß man den Einfluß des Metalldampfes auf die Emissionsvorgänge berücksichtigt. Unter den vorliegenden Verhältnissen hat man zwei verschiedene Emissionsvorgänge: die Loslösung des Elektrons aus dem flüssigen und dem gasförmigen Metall. Die Los-

---

[1]) S. Dushman, Hochvakuumtechnik, Berlin 1926, S. 206 ff.
[2]) P. Debye, Ann. d. Phys. **33**, 441, 1919.
[3]) W. Schottky, ZS. f. Phys. **14**, 63, 1923.

lösungsenergie aus dem flüssigen Metall ist die vom Atomabstand definierte Austrittsarbeit, während die Abtrennungsarbeit aus dem freien Atom durch die Ionisationsspannung definiert ist. Letztere ist aus spektroskopischen Messungen für eine große Zahl von Metallen bekannt und bedeutend größer als die Werte von φ. Der Anstieg der Austrittsarbeit unter den vorliegenden Umständen wäre also zu erklären aus der Überlagerung zweier verschiedener Emissionsvorgänge, eines mit großer Austrittsarbeit und eines mit einer geringen. Da nun die Dampfdichte über der Kathode mit steigender Temperatur wächst, so ist es wahrscheinlich, daß auch derjenige Anteil an der Gesamtemission, der auf die Ionisation des Dampfes entfällt, steigt, so daß die resultierende Austrittsarbeit ebenfalls zunimmt. Inwieweit diese Auffassung durch die Tatsachen gerechtfertigt werden kann, ist erst festzustellen, wenn genauere Messungen der Temperaturabhängigkeit der Verdampfungsgeschwindigkeit im Hochvakuum vorliegen, wie sie vom Verfasser geplant sind.

Weit schwieriger ist der Widerspruch mit den thermodynamischen Vorstellungen der Glühelektronenemission zu lösen, der sich durch die Existenz einer Diskontinuität des Emissionsstromes im Schmelzpunkt ergibt. Faßt man im Sinne der dem Emissionsgesetz zugrunde liegenden Clausius-Clapeyronschen Gleichung die Emission als Verdampfungsvorgang, den Sättigungsstrom also als ein Maß für den Dampfdruck der Elektronen auf, so ist die Existenz zweier verschiedener Dampfdrucke bei ein und derselben Temperatur thermodynamisch unmöglich. Etwas anderes bedeutet aber in diesem Sinne die in Frage stehende Diskontinuität nicht. Die vom Verfasser vorgeschlagene Umgehung dieser Schwierigkeit [1]) unter der Annahme, daß der Sättigungsstrom die Verdampfungsgeschwindigkeit der Elektronen charakterisiere, deren plötzliche Änderung bei der Umwandlung durchaus plausibel wäre, setzt die Nichtexistenz eines Gleichgewichtszustandes an der Kathodenoberfläche voraus. Nach Schottky [2]) ist das Fehlen des Gleichgewichtszustandes im Widerspruch mit den Reflexionserscheinungen von Elektronen an Metalloberflächen; außerdem läßt sich die obengenannte Schwierigkeit durch die Einführung spezieller elektrischer Glieder, die bei den materiellen Verdampfungsprozessen fehlen, vermeiden. Diese letzte Frage dürfte wohl erst dann experimentell zu klären sein, wenn es gelingt, einwandfreie Reflexionsmessungen an geschmolzenen Metalloberflächen zu machen und

---

[1]) A. Goetz, Phys. ZS. **27**, 795, 1926.
[2]) Ebenda, Diskussionsbemerkung.

das Reflexionsvermögen der Metalle für Elektronen vor und nach der Umwandlung zu bestimmen.

Die Untersuchungen der Emissionsvorgänge sind inzwischen auf die Metalle der Eisengruppe ausgedehnt worden und werden demnächst an diesem Ort veröffentlicht werden.

Die vorliegenden Untersuchungen wurden mit der weitgehenden Unterstützung der Notgemeinschaft der Deutschen Wissenschaft ausgeführt, der ich meinen verbindlichsten Dank dafür ausspreche. Ebenso habe ich Herrn Dr. Pocher für mannigfache Unterstützung in technischer Hinsicht zu danken.

Göttingen, Institut für angewandte Elektrizität der Universität.

Quantentheorie des Wasserstoffmolekülions und der Born-Landéschen Abstoßungskräfte.

Von **Albrecht Unsöld** in München.

Mit 2 Abbildungen. (Eingegangen am 10. Mai 1927.)

Die Energie des Wasserstoffmolekülions wird mit Hilfe der quantentheoretischen Störungstheorie behandelt. Die physikalische Diskussion der Formeln führt auf eine Theorie der Born-Landéschen Abstoßungskräfte, die von der früher angenommenen völlig verschieden ist, mit den Messungen jedoch gut übereinstimmt. Zum Schluß werden einige Bemerkungen über die Veränderlichkeit der Polarisierbarkeit von Ionen gemacht.

Einleitung. Der quantentheoretischen Behandlung polar gebauter Moleküle stehen im Prinzip zwei Wege offen.

Man kann zunächst versuchen, das Molekül als Mehrkörperproblem zu behandeln und die zugehörige Schrödingersche Differentialgleichung direkt zu integrieren. So hat kürzlich Ø. Burrau [1]) die Wellengleichung des Wasserstoffmolekülions mit Hilfe numerischer Integration gelöst. Dieses Verfahren dürfte jedoch in komplizierteren Fällen kaum zum Ziele führen. Außerdem läßt es uns über die physikalischen Verhältnisse im Dunkeln.

Weit aussichtsreicher (wenn auch weniger genau) ist das zweite Verfahren: Als Ausgangspunkt der Rechnung benutzt man schon die fertigen Ionen (abgeschlossene Schalen) und betrachtet deren Wechselwirkung als Störung.

Über diese Störungsenergien hat man sich schon vor der Entdeckung der Quantenmechanik bestimmte Vorstellungen gemacht. Neben der Coulombschen Anziehung sollte zwischen den Ionen noch ein Abstoßungspotential b/r^n wirksam sein. Born, Landé u. a. haben versucht, dieses Potential durch die würfelartige Anordnung der Elektronen in den Achterschalen zu erklären. Diese Erklärung ist, worauf Verfasser [2]) hingewiesen hat, quantenmechanisch unhaltbar, da abgeschlossene Schalen überhaupt keine Multipole, also auch keine Oktopole haben.

Wie wir zeigen können, werden dagegen derartige Abstoßungskräfte durch die räumliche Ausdehnung des ψ-Feldes („der Ladungswolke") hervorgerufen.

---

[1]) Ø. Burrau, Det. Kgl. Danske Vid. Selskab; Math.-fys. Medd. **7**, 14, 1927.
[2]) A. Unsöld, Ann. d. Phys. **82**, 355, 1927.



Außer diesen Abstoßungskräften werden noch Kräfte durch die Deformation[1]) der Elektronenhüllen der Ionen hervorgerufen. Die Deformierbarkeit ist im Prinzip durch die Kramerssche Dispersionsformel gegeben. Schwierigkeiten bereitete jedoch die Erklärung der Beobachtung, daß die Deformierbarkeit des Anions durch das Kation bei starker Annäherung der beiden Ionen erheblich herabgesetzt wird. Auch diese Erscheinung wird die Quantenmechanik ohne weiteres aufklären.

Um möglichst weitgehenden Einblick in die ganzen Verhältnisse zu bekommen, werden wir in dieser Note zunächst als einfachsten Fall das Wasserstoffmolekülion mit Hilfe der Störungstheorie behandeln (§ 1). Wir können dabei natürlich nicht die Rechengenauigkeit der numerischen Methoden erreichen; dieser Mangel unserer Behandlungsweise wird jedoch durch die physikalische Durchsichtigkeit unseres Verfahrens reichlich aufgewogen. Als Ausgangspunkt der Störungsrechnung benutzen wir ein H-Atom und einen im Abstand d von dessen Kern festgehaltenen zweiten Wasserstoffkern (zunächst ohne Wechselwirkung). Die Störungsenergie erster Ordnung entspricht, wie wir sehen werden, den Bornschen Abstoßungskräften, die zweite Ordnung rührt von der Deformation des H-Atoms durch den zweiten Kern her.

Sodann werden wir die Bornschen Abstoßungsexponenten n unter Benutzung der Störungsenergie erster Ordnung zunächst für die K-Schale, dann auch für die L-Schale berechnen und mit den aus Bandenspektren und der Kompressibilität von Kristallen erhaltenen Werten vergleichen. In § 3 werden wir aus der Störungsenergie zweiter Ordnung noch einige Schlüsse ziehen über die Änderung der Deformierbarkeit des H-Atoms durch das Eindringen des zweiten H-Kerns in dessen „Ladungswolke".

§ 1. Störungstheoretische Behandlung des Wasserstoffmolekülions. Als Ausgangspunkt unserer Störungsrechnung benutzen wir, wie schon gesagt, ein H-Atom, dem im Abstand d (vom Kern aus gemessen) ein H-Kern gegenübersteht. Die Lage des Elektrons werde durch räumliche Polarkoordinaten ϱ = Abstand vom ersten Kern, $\vartheta = \measuredangle\,(\vec{\varrho}$, Kernverbindungslinie) und φ = Azimut beschrieben. Die wie in der klassischen Mechanik für Punktladungen anzusetzende Störungsfunktion ist dann

$$H = e^2 \left\{ \frac{1}{d} - \frac{1}{\sqrt{d^2 + \varrho^2 - 2\, d\, \varrho \cos \vartheta}} \right\}. \tag{1}$$

[1]) K. Fajans und G. Joos, ZS. f. Phys. **23**, 1, 1924 und M. Born und W. Heisenberg, ebenda, S. 388.

Führen wir noch (aus später ersichtlichen Gründen) die Größen (a = Wasserstoffradius)

$$\frac{2\varrho}{a} = \xi \quad \text{und} \quad \frac{2d}{a} = R \tag{2}$$

ein und entwickeln die Störungsfunktion nach ξ/R für $R > \xi$ bzw. R/ξ für $R < \xi$, so wird

$$H = -\frac{2e^2}{a}\left\{\frac{\xi\cos\vartheta}{R^2} + \frac{\xi^2}{R^3}\left(\frac{3}{2}\cos^2\vartheta - \frac{1}{2}\right) + \cdots\right\} \text{ für } R > \xi \tag{3a}$$

und

$$H = -\frac{2e^2}{a}\left\{\left(\frac{1}{\xi} - \frac{1}{R}\right) + \frac{R\cos\vartheta}{\xi^2} + \frac{R^2}{\xi^3}\left(\frac{3}{2}\cos^2\vartheta - \frac{1}{2}\right) + \cdots\right\} \text{ für } R < \xi. \tag{3b}$$

Für $R = \xi$ fallen die beiden Entwicklungen natürlich zusammen. Die normierte Eigenfunktion des Wasserstoffgrundzustandes ist bekanntlich

$$\psi = \frac{1}{\sqrt{4\pi}}\sqrt{\frac{1}{2}\cdot\left(\frac{2}{a}\right)^3}\, e^{-\xi/2}. \tag{4}$$

Die Störungsenergie[1]) erster Ordnung W_1 können wir nun ohne weiteres anschreiben. Es wird (Volumenelement $dV = r^2\,dr\sin\vartheta\,d\vartheta\,d\varphi$)

$$W_1 = \overline{H} = \int H\psi^2\,dV. \tag{5}$$

Dieser räumliche Mittelwert der Störungsfunktion entspricht dem zeitlichen der älteren Theorie. Die Integrale über die in (3) stehenden Kugelfunktionen ($\cos\vartheta$, $\frac{3}{2}\cos^2\vartheta - \frac{1}{2}$, $\cdots$) verschwinden, und es bleibt nur

$$W_1 = -\frac{e^2}{a}\int\limits_{\xi=R}^{\infty}\left(\frac{1}{\xi} - \frac{1}{R}\right)e^{-\xi}\xi^2\,d\xi = \Re\,.\,2\left(1 + \frac{2}{R}\right)e^{-R}, \tag{6}$$

wo $\Re = \frac{e^2}{2a} = h\,.\,c\,.$ Rydbergfrequenz ist.

Etwas komplizierter ist die Berechnung der Störungsenergie zweiter Ordnung W_2. Diese ist gegeben durch[2])

$$W_2 = -\sum\nolimits_l' \frac{H(0,l)\,H(l,0)}{h\,\nu(l,0)}. \tag{7}$$

Dabei bedeutet

$$H(0,l) = H(l,0) = \int H\psi_0\psi_l\,dV$$

[1]) E. Schrödinger, Ann. d. Phys. 80, 437, 1926; M. Born, W. Heisenberg und P. Jordan, ZS. f. Phys. 35, 557, 1926.

[2]) M. Born, W. Heisenberg und P. Jordan, l. c. Bei diesen Rechnungen mußten wir das an die Seriengrenze anschließende kontinuierliche Spektrum ignorieren. Der dadurch entstehende Fehler dürfte nicht groß sein.

das dem Übergang vom Grundzustand 0 zum Zustand l zugeordnete Glied der Matrix $\underline{H}$; $\nu(0, l) = -\nu(l, 0)$ die entsprechende Frequenz des ungestörten Systems. Da nun die $\nu(l, 0)$ in unserem Falle in dem ziemlich engen Frequenzintervall der Lymanserie (d. h. zwischen $\frac{3}{4}$ und 1. Rydbergfrequenz) liegen, so können wir einen Mittelwert $\overline{\frac{1}{h\,\nu(l,\,0)}}$, den wir $= \frac{1}{\Re\,\Delta}$ ($\frac{3}{4} < \Delta < 1$; über die genauere Festlegung von Δ siehe oben) setzen, vor das Summenzeichen ziehen und die Summation mit Hilfe der Matrizen-Multiplikationsregel [1]) ausführen. Es wird

$$W_2 = -\frac{1}{\Re\,\Delta}\{\overline{H^2} - \overline{H}^2\} = -\frac{1}{\Re\,\Delta}\{\overline{H^2} - W_1^2\}, \tag{8}$$

wo

$$\overline{H^2} = \int H^2\,\psi^2\,d\,V \tag{9}$$

ist. Für die Ausrechnung von W_2 bzw. $\overline{H^2}$ können wir in (3) die mit $(\frac{3}{2}\cos^2\vartheta - \frac{1}{2})$ multiplizierten und alle höheren Glieder vernachlässigen. Bei der Integration über ϑ verschwindet das Glied mit $\cos\vartheta$, das beim Quadrieren von (3 b) entsteht; die Glieder mit $\cos^2\vartheta$ erhalten einen Faktor $\frac{1}{3}$. Es ergibt sich demnach:

$$\overline{H^2} = \frac{2\,e^4}{a^2}\left\{\int\limits_R^\infty e^{-\xi}\left(\frac{1}{\xi^2} - \frac{2}{\xi R} + \frac{1}{R^2}\right)\xi^2\,d\,\xi + \frac{R^2}{3}\int\limits_R^\infty \frac{e^{-\xi}}{\xi^2}\,d\,\xi \right.$$
$$\left. + \frac{1}{3\,R^4}\int\limits_0^R e^{-\xi}\,\xi^4\,d\,\xi\right\}. \tag{10}$$

Die Integrale lassen sich durch partielle Integration leicht ausrechnen [2]). Das zweite Integral führt nach einmaliger partieller Integration auf die Integralexponentialfunktion [3])

$$E\,i\,(-x) = \int\limits_\infty^x \frac{e^{-x}}{x}\,d\,x.$$

---

[1]) Vgl. die vorhergehende Anmerkung.

[2]) Zur Bequemlichkeit sei noch angegeben, daß

$$\int e^{-\xi}\,\xi^n\,d\,\xi = -e^{-\xi}\,.\,n\,!\sum_0^n \frac{\xi^k}{k\,!}.$$

[3]) Tabellen dieser Funktion bei Jahnke-Emde: Funktionentafeln mit Formeln und Kurven, S. 19—23. Leipzig und Berlin 1909.

Wir geben der Kürze halber gleich das Resultat der Ausrechnung von (8) an: Es wird

$$W_2 = -\frac{64\Re}{A}\left\{\frac{1}{R^4} - e^{-R}\left(-\frac{R}{24} + \frac{1}{24} + \frac{1}{6R} + \frac{1}{4R^2} + \frac{1}{R^3} + \frac{1}{R^4}\right)\right.$$
$$\left. - \frac{1}{4}e^{-2R}\left(\frac{1}{4} + \frac{1}{R} + \frac{1}{R^2}\right) + \frac{R^2}{24} Li(-R)\right\}. \qquad (11)$$

Den Faktor A können wir nun so bestimmen, daß für große R [wo in (7) nur das Glied mit R^{-4} übrigbleibt) unsere Formel in die von Wentzel und Waller[1]) für den quadratischen Starkeffekt des Wasserstoffgrundzustandes abgeleitete übergeht. (Die Feldstärke ist in unserem Falle $\frac{e}{d^2} = \frac{4e}{a^2 R^2}$.) Es ergibt sich so $A = \frac{8}{9}$. Diese Festlegung ist natürlich für kleine R nicht ganz richtig, da die für die Mittelwertbildung in (7) maßgeblichen Gewichtsfaktoren etwas andere sind, sie dürfte aber vom Richtigen nicht weit entfernt zu sein.

Der Gleichgewichtszustand des Wasserstoffmolekülions ist nun in bekannter Weise durch das Minimum seiner Energie $\Re + W_1 + W_2 + \cdots$ (aufgefaßt als Funktion von R) festgelegt. In Tabelle 1 sind die Zahlenwerte von W_1 [Gleichung (6)], W_2 [Gleichung (11)] und $W_1 + W_2$ in Einheiten von $\Re = 13{,}53$ Volt für einige R angegeben.

Tabelle 1.

R	$\frac{W_1}{\Re}$	$\frac{-W_2}{\Re}$	$\frac{(W_1 + W_2)}{\Re}$
1	2,208	1,857	+ 0,351
1,5	1,047	1,102	— 0,055
2	**0,541**	**0,742**	**— 0,201**
2,5	0,297	0,480	— 0,183
3	0,166	0,328	— 0,162
4	0,055	0,165	— 0,110

Fig. 1, die diese Zahlen graphisch darstellt, zeigt, daß der Minimalwert der Störungsenergie — 0,205 $\Re$ = 2,8 Volt ist, in exakter Übereinstimmung[2]) mit der Berechnung von Ø. Burrau (l. c.). Was den Vergleich mit den beobachteten Energiewerten betrifft, so darf wohl auf Burrau[3]) verwiesen werden. Weniger günstig ist unser Resultat bezüglich des

[1]) G. Wentzel, ZS. f. Phys. **38**, 518, 1926; I. Waller, ebenda, S. 635.

[2]) Daß die Übereinstimmung so genau ist, darf wohl als Zufall betrachtet werden (vgl. das Folgende).

[3]) l. c. und Naturwissensch. **15**, 16, 1927.

Kernabstandes d im Gleichgewicht. Aus Fig. 1 entnimmt man etwa $R = 2$, entsprechend $d = 1$ Wasserstoffradius, während Burrau $d = 2$ Wasserstoffradien findet. Der Grund dieser Diskrepanz liegt zum Teil in der schlechten Konvergenz unserer Reihenentwicklung, zum Teil auch darin, daß die Lage des Energieminimums (nicht aber sein Wert!) gegen kleine Änderungen von A, das wir ja nicht ganz genau festlegen konnten, ziemlich empfindlich ist. Da es nicht unser Ziel ist, möglichst genaue Zahlenwerte auszurechnen — worin offenbar wie in der Astronomie die rein numerische Methode unserer analytischen überlegen ist —, sondern Einblick in die physikalischen Verhältnisse bei der Ionenbindung zu gewinnen, so soll uns diese Unstimmigkeit im folgenden nicht weiter stören.

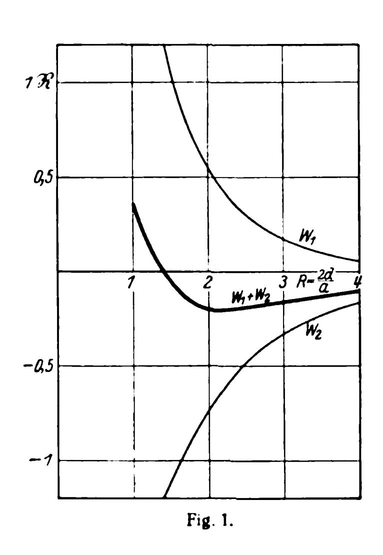


Fig. 1.

§ 2. Die Born-Landésche Abstoßungskraft. Wir kommen nun zum wichtigsten Punkt unserer Untersuchung, nämlich der physikalischen Deutung und Erweiterung der im vorigen Paragraphen erhaltenen Ergebnisse. Beginnen wir mit der Störungsenergie erster Ordnung W_1 [Gleichung (6)]!

Der Allgemeinheit wegen wollen wir dem durch einen angenäherten H-Kern gestörten Atom gleich die Kernladung Z (statt 1 wie beim H) und zwei 1 S-Elektronen (deren gegenseitige Störung wir vernachlässigen), d. h. eine abgeschlossene K-Schale zuschreiben. Es tritt dann neben dem bekannten Coulomb-Potential $\left(\text{proportional } \frac{Z-2}{R}\right)$, das in (6) natürlich fehlte, eine unserem früheren Ausdruck (6) ganz analoge Zusatzenergie auf, nämlich

$$W_1 = 4\,\mathfrak{R}\,Z\left(1 + \frac{2}{R}\right)e^{-R}, \tag{12}$$

wo jetzt $R = \frac{2Z}{a} \cdot d$ ist.

Diesem Potential (als Funktion von R aufgefaßt), das, wie Fig. 1 zeigt, mit wachsendem R sehr rasch abfällt, entspricht eine von der K-Schale auf den sich nähernden H-Kern ausgeübte abstoßende Kraft.

Da wegen Fehlens konstanter Multipole bei abgeschlossenen Schalen eine andere Abstoßungskraft nicht vorhanden ist, müssen wir (12) als das Born-Landésche Abstoßungspotential betrachten.

Schreiben wir es in der Form

$$W_1' = \frac{b}{d^n}, \tag{13}$$

so können wir die zwei Größen b und n so wählen, daß W_1 und W_1' im Funktionswert und der ersten Ableitung nach d übereinstimmen. Um die unbequeme effektive Kernladung Z wegzuschaffen, messen wir d in Einheiten des Ionenradius a/Z, setzen also

$$r = \frac{dZ}{a} = \frac{R}{2}.$$

Die angegebenen Bedingungen für b und n lauten nun:

$$\left.\begin{aligned} \frac{bZ^n}{a^n}\cdot\frac{1}{r^n} &= 4\Re Z\left(1+\frac{1}{r}\right)e^{-2r}, \\ \frac{bZ^n}{a^n}\cdot\frac{n}{r^{n+1}} &= 4\Re Z\left(2+\frac{2}{r}+\frac{1}{r^2}\right)e^{-2r}, \end{aligned}\right\} \tag{14}$$

woraus man durch Division

$$n = \frac{2r+2+\frac{1}{r}}{1+\frac{1}{r}} \tag{15}$$

erhält. Zahlenwerte von n sind in Tabelle 2 angegeben. Der Umstand, daß n mit r ziemlich rasch wächst, zeigt deutlich, daß die Abstoßungskräfte nicht durch konstante Multipole, sondern durch das Eindringen des H-Kerns in die „Ladungswolke“ des Atoms hervorgerufen werden. Wie man sieht, führt unsere Theorie jedenfalls auf die richtige Größenordnung der Abstoßungsexponenten. Da jedoch für die K-Schale keine Messungen möglich sind, wollen wir die entsprechende (nur erheblich kompliziertere) Rechnung noch für die aus zwei 2 S- und sechs 2 P-Elektronen bestehende L-Schale durchführen. (Die K-Schale wird dabei auf den Atomkern zusammengezogen.)

Fassen wir zunächst die Wirkung der zwei 2 S-Elektronen ins Auge! Die normierte Eigenfunktion ist

$$\psi = \frac{1}{\sqrt{4\pi}}\sqrt{\left(\frac{Z}{2a}\right)^3}\,e^{-\xi/2}(2-\xi), \tag{16}$$

wo jetzt $\xi = \frac{Z}{a} \cdot \varrho$. Von dem gegenseitigen Potential der Kerne abgesehen, wird die Störungsfunktion

$$H = -2\,e^2\,(d^2 + \varrho^2 - 2\,d\,\varrho\cos\vartheta)^{-1/2}. \tag{17}$$

Der Faktor 2 trägt dabei den zwei S-Elektronen Rechnung. Die Störungsenergie erster Ordnung ist wieder durch (5) gegeben. Die Integrationen nach ϑ und φ kann man nach bekannten Regeln der Potentialtheorie leicht ausführen. Setzt man noch $R = \frac{Z}{a} \cdot d$, so wird

$$\left.\begin{aligned} W_1^S &= -2\,e^2 \cdot \frac{Z}{8\,a}\left\{\frac{1}{R}\int_0^R e^{-\xi}(2-\xi)^2\,\xi^2\,d\xi + \int_R^\infty e^{-\xi}(2-\xi)^2\,\xi\,d\xi\right\}, \\ &= -\frac{e^2 Z}{a}\left\{\frac{2}{R} - e^{-R}\left(\frac{2}{R} + \frac{3}{2} + \frac{R}{2} + \frac{R^2}{4}\right)\right\}. \end{aligned}\right\} \tag{18}$$

Hierzu müssen wir nun die entsprechende Wirkung der sechs $2\,P$-Elektronen addieren. Hier kommt neu hinzu, daß die Eigenfunktionen noch von ϑ und φ abhängen. Außerdem unterscheiden sich die $2\,P$-Eigenfunktionen noch bezüglich der „magnetischen" Quantenzahl m. Im Sinne des Paulischen Eindeutigkeitssatzes, nach dem jede Anordnung von Quantenzahlen gerade einmal realisiert werden soll, müssen wir über alle m summieren und dabei wegen der zwei Einstellungsmöglichkeiten des Goudsmit-Uhlenbeckschen Elektronenimpulses jedem m zwei Elektronen zuordnen. Man erhält so gerade $2 \cdot 3 = 6$ Elektronen.

Die Eigenfunktionen der P-Elektronen sind

$$\left.\begin{aligned} \psi &= \sqrt{\left(\frac{Z}{a}\right)^3 \cdot \frac{1}{24}}\, e^{-\xi/2} \cdot \xi \cdot Y_m(\vartheta, \varphi), \\ \text{wo} \quad Y_m(\vartheta, \varphi) &= \sqrt{\frac{3\,(1-m)!}{2\,(1+m)!}}\, P_1^m(\cos\vartheta) \cdot \frac{1}{\sqrt{2\pi}}\, e^{i\,m\,\varphi} \end{aligned}\right\} \tag{19}$$

eine tesserale Kugelfunktion ist.

Die Störungsenergie wird nun [1])

$$W_1^P = -2 \cdot \frac{e^2 Z}{a \cdot 24} \cdot \sum_{m=-1}^{m=+1} \int \frac{e^{-\xi}\,\xi^4\,d\xi \cdot Y_m \widetilde{Y}_m \sin\vartheta\,d\vartheta\,d\varphi}{\sqrt{\xi^2 + R^2 - 2\,\xi\,R\cos\vartheta}}. \tag{20}$$

---

[1]) In (5) müssen wir, da unsere Eigenfunktion jetzt komplex ist, ψ^2 durch $\psi\widetilde{\psi}$ ($\sim$ = konjugiert komplex) ersetzen.

Die Summation nach m kann man, wie Verfasser an anderer Stelle [1]) gezeigt hat, mit Hilfe des Additionstheorems der Kugelfunktionen ausführen. Integriert man noch wie oben nach ϑ und φ, so bleibt:

$$\left.\begin{aligned} W_r^P &= -\frac{e^2 Z}{4a}\left\{\frac{1}{R}\int_0^R e^{-\xi}\xi^4 d\xi + \int_R^\infty e^{-\xi}\xi^3 d\xi\right\}, \\ &= -\frac{e^2 Z}{a}\left\{\frac{6}{R} - e^{-R}\left(\frac{6}{R} + \frac{9}{2} + \frac{3R}{2} + \frac{R^2}{4}\right)\right\}. \end{aligned}\right\} \quad (21)$$

Addition von (18) und (21) liefert nun endlich das Potential der gesamten Schale:

$$W_1 = -\frac{e^2 Z}{a}\left\{\frac{8}{R} - e^{-R}\left(\frac{8}{R} + 6 + 2R + \frac{R^2}{2}\right)\right\}. \quad (22)$$

Schreiben wir den mit e^{-R} multiplizierten nichtcoulombschen Anteil, der wiederum den Born-Landéschen Abstoßungskräften entspricht, in der Form $\frac{b}{d^n} = \left(\frac{Z}{a}\right)^n \cdot \frac{b}{R^n}$, so ergeben sich genau wie oben für b und n die zwei Gleichungen

$$\left.\begin{aligned} \frac{bZ^n}{a^n}\cdot\frac{1}{R^n} &= 2\,\Re Z . e^{-R}\left(\frac{8}{R} + 6 + 2R + \frac{R^2}{2}\right), \\ \frac{bZ^n}{a^n}\cdot\frac{n}{R^{n+1}} &= 2\,\Re Z . e^{-R}\left(\frac{8}{R^2} + \frac{8}{R} + 4 + R + \frac{R^2}{2}\right). \end{aligned}\right\} \quad (23)$$

Durch Division erhält man wieder n. Mißt man noch R in Einheiten des Ionenradius $\frac{4a}{Z}$ und führt dementsprechend $r = \frac{R}{4}$ ein, so wird schließlich:

$$n = \frac{\frac{1}{r} + 4 + 8r + 8r^2 + 16r^3}{\frac{1}{r} + 3 + 4r + 4r^2}. \quad (24)$$

In der folgenden Tabelle sind die nach (15) und (24) berechneten Abstoßungsexponenten n für die K- und L-Schale angegeben.

Tabelle 2.

$r =$	1	1,5	2	3
K-Schale . .	2,50	3,40	4,33	6,25
L-Schale . .	3,08	4,75	6,56	10,4

[1]) l. c. § 6.

Wie man sieht, wachsen die Werte der Abstoßungsexponenten einerseits mit der Entfernung von der Schale, andererseits mit deren Hauptquantenzahl.

Unsere Berechnungen gelten zunächst für Verbindungen vom Typus der Halogenwasserstoffe. Für letztere hat kürzlich R. Mecke aus den Bandenspektren die erforderlichen Daten ermittelt [1]).

Die folgende Tabelle gibt im Anschluß an seine Arbeit die Kernabstände r_0 in der Ruhelage (bezogen auf Ionenradius $= 1$; l. c. S. 394) und die zugehörigen Abstoßungsexponenten.

Tabelle 3.

	HF	HCl	HBr
r_0	1,23	1,33	1,38
n	2,9	3,7	3,8

Sowohl die Größe als auch der charakteristische Gang der n von HF bis HBr sind in guter Übereinstimmung mit unserer Theorie, dagegen unverträglich mit der früheren Auffassung, die überall $n = 5$ verlangen würde.

Tabelle 4.

Verbindung		Ionenradien [2]) in Å		Ionenabstand [3]) d in Å	$r = \frac{d}{r_a}$	$n_{beob.}$
		Kation	Anion r_a			
Ne-Schale	LiF . .	0,40	0,74	2,07	2,8	5,9 (beim abs. Nullpunkt)
	MgO . .	0,44	0,87	2,10	2,4	4,1 (beim abs. Nullpunkt)
Ar-Schale	LiCl . .	0,40	0,95	2,57	2,7	6,3
	CaS . .	0,71	1,10	2,80	2,5	3,4
	(ZnS) [4])	0,57	1,10	2,33	2,1	5,1

Eine zweite Möglichkeit zur experimentellen Nachprüfung der Theorie bieten die aus der Kompressibilität von Kristallen ermittelten Abstoßungs-

[1]) R. Mecke, ZS. f. Phys. **42**, 390, 1927. Es ist zu berücksichtigen, daß in dieser Arbeit die Polarisierbarkeit des Anions nicht gesondert in Rechnung gestellt wird. Man kann daher nur qualitative Übereinstimmung mit der Theorie erwarten.

[2]) Nach H. G. Grimm, ZS. f. phys. Chem. **122**, 177, 1926, Fig. 2 und 4.

[3]) Nach P. P. Ewald, Handb. d. Phys. XXIV, 334, 335. Berlin 1927.

[4]) Zinkblende ist eingeklammert, da möglicherweise homöopolar. (Vgl. H. G. Grimm und A. Sommerfeld, ZS. f. Phys. **36**, 36, 1926.)

exponenten in dem Falle, daß das Kation viel kleiner ist als das Anion [1]). Einer Zusammenstellung von F. Hund [2]) entnehmen wir die Werte der Tabelle 4.

Wie man sieht, wachsen die n mit zunehmendem Abstand r der Ionen (Radius des Anions = 1 gesetzt), außerdem sind bei gleichem r die n-Werte für die M-Schale größer als für die L-Schale, ganz wie es nach der Theorie zu erwarten ist. (Eine Ausnahme macht CaS; Meßfehler?) Bezüglich der Zahlenwerte ist — namentlich wegen der mangelhaften Bestimmtheit der Ionenradien und der doch nicht ganz zu vernachlässigenden Ausdehnung des Kations — von vornherein nur qualitative Übereinstimmung zu erwarten.

§ 3. Die Veränderlichkeit der Polarisierbarkeit. Wir gehen nun dazu über, noch kurz die physikalische Bedeutung der Störungs-

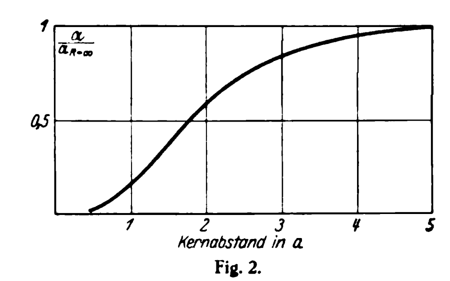


Fig. 2.

energie zweiter Ordnung W_2 [Gleichung (11)] des Wasserstoffmolekülions zu diskutieren [3]).

Das erste Glied mit $1/R^4$ in Gleichung (11) stellt die Energie des von dem Felde des äußeren Kernes $\left(\frac{4e}{a^2 R^2}, \text{ siehe unten}\right)$ bei großem R in dem Wasserstoffatom induzierten Dipols dar. Die drei weiteren, bei großem R sehr rasch abnehmenden Glieder drücken die durch das Eindringen des äußeren Kernes in die „Ladungswolke" des Atoms hervorgerufene Veränderung der Polarisierbarkeit α aus. Das Verhältnis $\alpha : \alpha_{R=\infty}$ ist nach (11) bestimmt durch den Quotienten $\{\ \} : R^{-4}$. Fig. 2, deren

[1]) Man überzeugt sich leicht, daß dann die bei strenger Rechnung [Berücksichtigung der Entartung des Ausgangssystems] auftretenden Heisenbergschen Resonanzglieder (vgl. W. Heisenberg, ZS. f. Phys. **38**, 411, 1926 und **41**, 239, 1927) vernachlässigt werden können.

[2]) F. Hund, ZS. f. Phys. **34**, 833, 1925.

[3]) Die hier dargestellten Zusammenhänge sind schon von W. Heisenberg, ZS. f. Phys. **39**, 499, 1926, besonders S. 510, angegeben worden, doch dürfte die vorliegende Diskussion im Zusammenhang mit dem Vorhergehenden nicht überflüssig sein.

Abszissen die Kernabstände in Einheiten des Wasserstoffradius sind, zeigt, wie stark die Polarisierbarkeit bei kleinem R abnimmt. Dieser Effekt ist schon früher[1]) bei der Berechnung von Molekülmodellen bemerkt worden. Jetzt erweist er sich als eine natürliche Folge der Quantenmechanik.

Zusammenfassend können wir feststellen, daß die für die Ionenbindung maßgeblichen — schon früher mehr oder weniger induktiv erschlossenen — Kräfte sich zwanglos aus den allgemeinen Ansätzen der Quantenmechanik ergeben.

München, Institut für theoretische Physik.

---

[1]) Vgl. z. B. M. Born und W. Heisenberg, ZS. f. Phys. **23**, 388, 1924, besonders S. 408 ff.

Über die elektrische Beeinflussung der Adsorption.

Von **O. Blüh** und **N. Stark** in Berlin-Dahlem.

Mit 4 Abbildungen. (Eingegangen am 23. April 1927.)

Die allgemeinen Ansichten sprechen dafür, daß die Adsorptionskräfte elektrischer Natur sind und sich z. B. als Bildkräfte deuten lassen. Von dieser Annahme ausgehend, wird der Einfluß eines äußeren elektrischen Feldes auf die Stärke der Adsorption rechnerisch zu bestimmen versucht. Das Resultat läßt die Beobachtung eines derartigen Effekts als wahrscheinlich betrachten. Solange man über die adsorbierten Moleküle keine andere Annahme als deren Dipolstruktur macht, gelangt man zu einem von der Richtung unabhängigen, apolaren Einfluß des Feldes. Bei Annahme einer asymmetrischen Lagerung des Dipols im Molekül läßt sich auch ein polarer Effekt verstehen. Anschließend werden die Felder an den Oberflächen von Ionengittern betrachtet. In molekularen Abständen zeigen sich die Felder als sehr beträchtlich, so daß die Ausbildung mehrfach molekularer Schichten aus der elektrischen Polarisation der ersten Molekülschicht durch das Feld der Gitterionen plausibel wird. Es sind einige Experimente bekannt, bei welchen eine bevorzugte Kondensation bzw. Adsorption — also ein polarer Effekt — im elektrischen Felde eintritt; entsprechende Untersuchungen in gleicher Richtung und in bezug auf einen apolaren Effekt der Adsorptionszunahme werden in Angriff genommen.

§ 1. Unter der Adsorption von Gasen wie von Flüssigkeiten versteht man heute allgemein ein Anhaften des Adsorptivs am Adsorbens, also einen reinen Oberflächenvorgang. Die neueren experimentellen Arbeiten beschäftigen sich hauptsächlich mit der Frage nach der Dicke der Adsorptionsschicht, ohne daß hier eine sichere Entscheidung schon gefallen wäre, ob es nur monomolekulare oder auch mehrfachmolekulare Schichten gibt. Theoretische Ansichten sprechen dafür und dawider; die Entscheidung liegt beim Experiment und da man die adsorbierten Mengen mit beträchtlicher Genauigkeit bestimmen kann, ist man vor die Aufgabe gestellt, die w a h r e Oberfläche des Adsorbens sehr genau zu bestimmen. Die bisherigen Meinungsdifferenzen haben ihre Ursache nur in den ziemlich willkürlichen Annahmen über die Größe der Adsorptionsfläche; denn nur so lange ist man zu der Ansicht berechtigt, daß sämtliche Moleküle an der Oberfläche des Adsorbens anhaften, als man die Menge der adsorbierten Substanz auf die geometrisch bestimmte Oberfläche völlig aufteilen kann, wie das ja bei den L a n g m u i r schen Versuchen an Quarz und Glas zutrifft. Wenn aber die adsorbierten Moleküle sich nur in mehrfachen Schichten auf der geometrisch oder anderweitig bestimmten Oberfläche des Adsorptivs unterbringen lassen, ist man nie sicher, über die Flächen-

größe eine richtige Annahme gemacht zu haben. Die Frage nach der Dicke der Adsorptionsschicht hängt naturgemäß sehr eng mit der Frage nach der Natur der Adsorptionskräfte und der Grenze ihrer Wirksamkeit im Adsorptionsraum zusammen. Es unterliegt heute keinem Zweifel mehr, daß die Adsorption durch elektrische Kräfte bewirkt wird; aber diese allgemein gültige Anschauung ist weniger auf eine experimentelle Basis gestellt als auf die Ansichten der modernen Physik. Was vorliegt, sind eine Zahl theoretischer Arbeiten, welche die Adsorptionskräfte als elektrische Kräfte auffassen und die Ergebnisse ihrer Betrachtungen mit der Erfahrung in Einklang zu bringen versuchen. Es erscheint daher zweckmäßig, einmal experimentell zu prüfen, ob äußere elektrische Felder oder, mit anderen Worten, ob die elektrische Aufladung des Adsorbens auf den Adsorptionsvorgang von Einfluß ist. Ein freilich sehr geringes Versuchsmaterial ist schon bekannt; in der vorliegenden Arbeit werden theoretische Betrachtungen über die Größe derartiger Feldeinflüsse gemacht.

In den Arbeiten von Eucken[1]) und von Polányi[2]) ist auf den Zusammenhang zwischen den Adsorptionskräften und den molekularen Attraktionskräften schon aufmerksam gemacht worden, so daß nach den Überlegungen von Keesom und Debye über die elektrostatische Natur der van der Waalsschen Kräfte nur mehr ein Schritt zur Einführung gleicher Gedankengänge in unser Betrachtungsgebiet zu tun war. In dieser Richtung liegen die Arbeiten von Illin[3]), Jaquet[4]), Lorenz und Landé[5]), Magnus[6]) und anderen. Man macht sich also vom Adsorptionsvorgang folgendes Bild: an die metallisch gedachte Fläche des Adsorbens ziehen sich Dipolmoleküle vermöge der von ihnen selbst im Adsorbens hervorgerufenen Spiegelbilder heran. In sehr vielen Fällen sind die Moleküle, wie besonders deutlich die dielektrischen Erscheinungen zeigen[7]), permanente Dipole. Ein solcher Dipol erzeugt im Metall ein Spiegelbild und hat das Bestreben, sich nach elektrostatischen Gesetzen im Felde seines Spiegelbildes auszurichten und sich der Fläche dann zu nähern. Die Ausrichtung erfolgt so, daß die Dipolachse senkrecht auf

---

[1]) A. Eucken, Verhandl. d. D. Phys. Ges. **16**, 349, 1914.
[2]) M. Polányi, ebenda **18**, 55, 1916.
[3]) B. Illin, ZS. f. Phys. **33**, 435, 1925 u. a.
[4]) E. Jaquet, Theorie der Adsorption von Gasen. Berlin, Bornträger, 1925.
[5]) R. Lorenz und A. Landé, ZS. f. anorg. Chem. **125**, 47, 1922.
[6]) A. Magnus, ebenda **158**, 67, 1926.
[7]) Vgl. O. Blüh, Neuere Ergebnisse auf dem Gebiete der Dielektrizitätskonstanten, Zusammenfassung, Phys. ZS. **27**, 226, 1926.

der Adsorptionsfläche steht; dem ordnenden Prinzip wirkt jedoch die Wärmebewegung entgegen, so daß sich ein Gleichgewichtszustand einstellen wird. Nun ist ja bekannt, wie ein elektrisches Feld auf Dipolmoleküle wirkt. Sehen wir von der elektrischen Polarisation ab, so hat es das Bestreben, die Dipolachsen in die Feldrichtung zu stellen, was ihm gleichfalls um so schwerer fallen wird, je stärker die desorientierende Wärmebewegung sein wird. Bringen wir daher das Adsorbens in ein elektrisches Feld, dessen Kraftlinien senkrecht zu seiner Oberfläche stehen, so werden die Kräfte des elektrischen Feldes die Spiegelungskräfte in ihrem Bestreben, die Dipolachsen normal auf die Fläche zu stellen, unterstützen. Im folgenden Paragraphen wird die Größe der Beeinflussung rechnerisch zu bestimmen versucht.

Bei dieser Betrachtungsweise sind für den Adsorptionsvorgang die Eigenschaften der absorbierten Moleküle sehr maßgebend. Man ist selbstverständlich nicht allein auf die Annahme permanenter Dipole angewiesen, sondern kann dem Molekül auch eine Quadrupolkonfiguration unterlegen. Letzteren Fall betrachtet auch Jaquet[1]), der gleichfalls die gegenseitige Polarisation von Bild und Spiegelbild bei Dipolen in Rechnung zieht, was wir aber weiter unten wegen des geringen Einflusses nicht berücksichtigen. Von größerer Bedeutung kann aber die elektrische Polarisation der Moleküle durch ein äußeres elektrisches Feld sein. Um einem Molekül ein Polarisationsmoment in der Größenordnung der permanenten Dipolmomente ($m = 10^{-18}$) zu geben, müßte man wegen

$$m = \alpha \cdot E,$$

wo α die Polarisationskonstante ($\sim 10^{-25}$), ein Feld von der Stärke 10^7 elst. Einh. $\sim 10^9$ Volt/cm anwenden. So starke Felder künstlich herzustellen erscheint unerreichbar, wohl ist es aber sehr leicht möglich, daß an Kristallgitterflächen, welche von einer Ionenart besetzt sind, so kräftige, wenn auch freilich inhomogene Felder auftreten können. Es sind daher in einem besonderen Abschnitt einige Überlegungen über die Stärke der elektrischen Felder über einer einfachen Punktreihe, einer einfachen Gitterfläche und an der Oberfläche eines Kristallgitters gemacht worden (§ 3).

Wenn die Adsorption durch ein elektrisches Feld im Sinne unserer obigen Betrachtungen beeinflußt wird, so wird sie von der Feldrichtung unabhängig sein, da in homogenen wie inhomogenen elektrischen Feldern

[1]) E. Jaquet, l. c.

die Beeinflussung von Dipolen davon unabhängig ist. Das heißt, daß eine Verstärkung der Adsorption an gleich gestalteten Adsorbenzien positiver oder negativer elektrischer Ladung in gleichem Maße erfolgt. Wir dürfen also einen apolaren Effekt erwarten. Die bisherigen Experimente zeigten (siehe weiter unten) das Auftreten eines polaren Einflusses, also einer verstärkten Adsorption an einem Pol. In homogenen Feldern gelingt es zu einer Beschreibung dieser Erscheinung zu kommen, indem man eine exzentrische Lagerung des Dipols im Molekül oder eine asymmetrische Quadrupolstruktur annimmt. — Es stehen uns künstliche — technisch herstellbare — homogene sowie inhomogene Felder in gewissen Grenzen zur Verfügung. Dann haben wir aber noch die natürlichen Kraftfelder an Ionengitterflächen und weiter die Felder derjenigen Ladungen, welche an geeigneten Substanzen durch piezo- oder pyroelektrische Erregung erzeugt werden. Besonders für die Untersuchung des polaren Effekts kommen diese Flächenladungen in Betracht. Schließlich sei an die Flächenladungen erinnert, welche bei permanent polarisierbaren Körpern, wie z. B. dem Elektret [1]), auftreten.

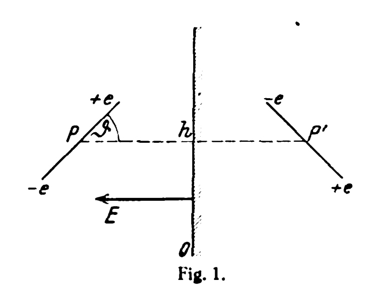


Fig. 1.

§ 2. Berechnung der Adsorptionsenergie bzw. der Zunahme der Adsorption im elektrischen Felde. a) Wir fassen, wie oben mitgeteilt, die Adsorptionsenergie als Spiegelungsenergie auf. In Fig. 1 bedeutet O die metallische Fläche des Adsorbens, $+e$ und $-e$ sind die Ladungen des Dipols, welcher die Länge l hat. Die Entfernung der Mittelpunkte (P und P') von Dipol und Dipolbild sei h und der Winkel, welchen die Dipolachse mit h einschließt, ϑ. Das Moment des Dipols ist

$$\mu = e \,.\, l$$

und das Potential im Punkte P

$$\varphi = \frac{\mu}{h^3} \cdot \cos \vartheta.$$

Die potentielle Energie des Dipols und seines Spiegelbildes ist

$$U_0 = -\frac{\mu^2}{h^3} \cdot (1 + \cos^2 \vartheta). \tag{1}$$

---

[1]) Mototaro Eguchi, Phil. Mag. **49**, 178, 1925.

Bildet man von diesem Ausdruck den Mittelwert über alle Lagen des Moleküls nach dem Maxwell-Boltzmannschen Prinzip, so ist

$$\overline{U_0} = \frac{\int U_0 \cdot e^{-\frac{U_0}{kT}} d\Omega}{\int e^{-\frac{U_0}{kT}} d\Omega},$$

wobei Ω den räumlichen Winkel bedeutet, k die Boltzmannsche Konstante und T die absolute Temperatur. Da

$$d\Omega = 2\pi \sin\vartheta\, d\vartheta = -2\pi\, d\cos\vartheta,$$

ist also

$$\overline{U_0} = \frac{\int\limits_0^\pi U_0 \cdot e^{-\frac{U_0}{kT}} \cdot \sin\vartheta\, d\vartheta}{\int\limits_0^\pi e^{-\frac{U_0}{kT}} \sin\vartheta\, d\vartheta} = \frac{\int\limits_{-1}^{+1} U_0 \cdot e^{-\frac{U_0}{kT}} d\cos\vartheta}{\int\limits_{-1}^{+1} e^{-\frac{U_0}{kT}} d\cos\vartheta}. \tag{2}$$

Für $T = \infty$ ist (2) gleich

$$-\frac{\mu^2}{h^3} - \frac{\frac{\mu^2}{h^3}\int\limits_{-1}^{+1} \cos^2\vartheta\, d\cos\vartheta}{\int\limits_{-1}^{+1} d\cos\vartheta} = -\frac{\mu^2}{h^3}\left(1 + \frac{1}{3}\right).$$

Wir setzen nun ein Feld von der Stärke E hinzu, dessen Kraftlinien senkrecht auf O stehen, so daß es die Tendenz hat, die Dipolachsen in diese Richtung zu drehen. Die potentielle Energie eines im elektrischen Felde befindlichen Dipols ist

$$u = -\mu E \cdot \cos\vartheta \tag{3}$$

und daher seine Gesamtenergie in der Nähe der Fläche

$$U' = U_0 + u. \tag{4}$$

Das Mittel der Spiegelungsenergie $\overline{U_0}$ im elektrischen Felde ist also

$$\overline{U_0'} = \frac{\int\limits_{-1}^{+1} U_0 \cdot e^{-\frac{U'}{kT}} d\cos\vartheta}{\int\limits_{-1}^{+1} e^{-\frac{U'}{kT}} d\cos\vartheta} \tag{5}$$

und die Differenz $\overline{U_0'} - \overline{U_0}$ — Gleichungen (5) und (2) — ergibt die Zunahme der Adsorptionsenergie durch das elektrische Feld.

Wir sehen, daß drei Energien für den Adsorptionsvorgang in Betracht kommen. Sehen wir momentan von der elektrischen Energie (3) ab, so werden wir wohl nur dann von Adsorption sprechen können, solange die thermische Energie kT nicht allzu groß gegenüber der maximalen Spiegelungsenergie μ^2/h^3 ist. Die Spiegelungsenergie ist, wie Gleichung (1) zeigt, von der Entfernung des Dipols von der Adsorptionsfläche abhängig und da sie mit der dritten Potenz der Entfernung geht, erfolgt ihre Abnahme ziemlich rasch (vgl. Fig. 2). Die folgende Tabelle gibt Aufschluß über die Verhältnisse von Spiegelungs- bzw. elektrischer Energie eines Dipols vom Moment $\mu = 10^{-18}$ zur thermischen Energie $kT = 4 \,.\, 10^{-14}$ bei $T = 3 \,.\, 10^2$ abs.

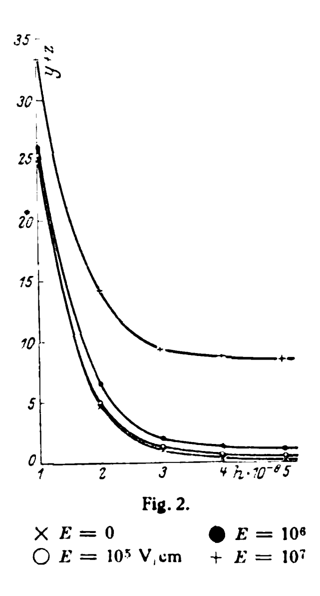


Fig. 2.

× $E = 0$ ● $E = 10^6$
○ $E = 10^5$ V/cm + $E = 10^7$

Man erkennt, daß die Spiegelungsenergie sehr nahe an der Oberfläche die thermische Energie um bedeutendes übersteigt, bei einer Entfernung von $3 \,.\, 10^{-8}$ ist sie ihr gleich ($y = 1$) und bei $h > 10^{-7}$ werden wir kaum mehr eine Wirkung der Spiegelungsenergie erwarten dürfen. Was das Verhältnis von y zu z anlangt, so läßt sich der Tabelle entnehmen, daß sehr starke Felder zur Anwendung kommen müßten, um in einer

Tabelle 1.

h [1]):	$1 \,.\, 10^{-8}$	$2 \,.\, 10^{-8}$	$3 \,.\, 10^{-8}$	$4 \,.\, 10^{-8}$	$5 \,.\, 10^{-8}$	10^{-7}	$5 \,.\, 10^{-7}$	10^{-6}
μ^2/h^3 . .	$1 \,.\, 10^{-12}$	$1{,}2 \,.\, 10^{-13}$	$4 \,.\, 10^{-14}$	$1{,}6 \,.\, 10^{-14}$	$8 \,.\, 10^{-15}$	10^{-15}	$8 \,.\, 10^{-18}$	10^{-18}
$\frac{\mu^2}{h^3 kT}$ y	$\frac{1}{4} \cdot 10^2$	4,8	1	0,4	0,2	$\frac{1}{4} \cdot 10^{-1}$	$0{,}2 \,.\, 10^{-3}$	$\frac{1}{4} \cdot 10^{-4}$

E:	10^4 $\frac{10^2}{3}$	10^5 $\frac{10^3}{3}$	10^6 $\frac{10^4}{3}$	10^7 $\frac{10^5}{3}$	10^8 Volt/cm $\frac{10^6}{3}$ elst. Einh.
$\mu \,.\, E$ . .	$\frac{1}{3} \,.\, 10^{-16}$	$\frac{1}{3} \,.\, 10^{-15}$	$\frac{1}{3} \,.\, 10^{-14}$	$\frac{1}{3} \,.\, 10^{-13}$	$\frac{1}{3} \,.\, 10^{-12}$
$\frac{\mu E}{kT}$ z .	$0{,}84 \,.\, 10^{-2}$	$0{,}84 \,.\, 10^{-1}$	$0{,}84 \sim 1$	$0{,}84 \,.\, 10$	$0{,}84 \,.\, 10^2$

[1]) h ist die doppelte Entfernung des Dipolmittelpunktes von der Adsorptionsfläche.

Entfernung von $1 \cdot 10^{-8}$ von der Fläche die Spiegelungsenergie wirksam zu unterstützen und daß bei $E = 10^6$ Volt/cm in der Entfernung $3 \cdot 10^{-8}$ $y = z$ wird. Den Zusammenhang der beiden Größen kann man weiterhin der folgenden Zusammenstellung entnehmen, in welcher die Werte für $y + z$ in Funktion von h für verschiedene E aufgetragen sind. Fig. 2 ist eine graphische Darstellung dieser Größen, welcher man entnehmen kann, daß der Unterschied in der Energieverteilung über einer Oberfläche, bei Gegenwart eines elektrischen Feldes gegenüber einem Zustand ohne Feld (für $E = 0$, also $z = 0$), sich bei schwächeren Feldern erst von $h = 3 \cdot 10^{-8}$ oder $4 \cdot 10^{-8}$ bemerkbar macht. Dort wo u auch etwas kleiner als U_0 ist [Gleichung (4)], kann trotzdem mit einem Einfluß auf die Adsorption gerechnet werden, und das wegen der Exponentialfunktion, in welcher U' steht.

h:	$1 \cdot 10^{-8}$	$2 \cdot 10^{-8}$	$3 \cdot 10^{-8}$	$4 \cdot 10^{-8}$	$5 \cdot 10^{-8}$	$1 \cdot 10^{-7}$	
$y + z$ . . .	25	4,8	1	0,48	0,28	0,1	für $E = 10^5$ Volt/cm
$y + z$ . . .	25,8	6.44	1,84	1,2	1,04	0,86	„ $E = 10^6$ „
$y + z$ . . .	33,4	14.0	9,4	8,8	8,6	8,42	„ $E = 10^7$ „

Die Auswertung des Ausdruckes (5) bietet ziemliche Schwierigkeiten und darum wurden die Integrale graphisch gelöst. Da h gleich $1 \cdot 10^{-8}$ cm gewählt wurde, mußte E, um in gleicher Größenordnung zu bleiben, mit $9 \cdot 10^8$ Volt/cm angenommen werden. μ ist mit dem Wert 10^{-18} angenommen und $T = 300^0$ abs.

Für $E = 0$ ergab sich $\overline{U_0} = -0{,}23 \cdot 10^{-12}$ erg,
für $E = 9 \cdot 10^8$ Volt/cm $\overline{U_0'} = -0{,}4 \cdot 10^{-12}$ erg,
die Differenz $\Delta U = 0.17 \cdot 10^{-12}$.

Das Verhältnis der adsorbierten Mengen mit und ohne elektrisches Feld [1]) ist $\frac{N_E}{N_0} = e^{\frac{\Delta U}{k T}} = 92{,}11 = 9111\,^0/_0$. Also bewirkt ein Feld von rund 10^9 Volt/cm eine $10^4\,^0/_0$ige Adsorptionszunahme. Unter der einfachen Annahme, daß die Adsorption linear mit der Feldstärke zusammenhängt, erhalten wir für eine technisch erreichbare Spannung von 10^5 Volt/cm eine Adsorptionszunahme von $1\,^0/_0$.

b) Auf rein rechnerischem Wege können wir, einer zuletzt von Magnus [2]) eingeschlagenen Betrachtungsweise folgend, zu einer Berech-

[1]) Vgl. E. Jaquet, l. c.
[2]) A. Magnus, l. c.

nung der durch ein elektrisches Feld bewirkten Adsorptionszunahme gelangen, bzw. in Annäherung zu einem Ausdruck für die adsorbierte Menge im elektrischen Felde selbst. Wie früher unterliegen die Dipolmoleküle Spiegelungskräften. Wir bezeichnen die Entfernuug eines Dipols von der Adsorptionsfläche mit x ($x = h/2$) und entsprechend die Konzentration des Adsorbens in dieser Entfernung c_x; die Konzentration in großer Entfernung von der Platte sei c_∞.

Die Anzahl der Dipole in der Enfernung x, welche mit der Normalen einen Winkel zwischen ϑ und $\vartheta + d\vartheta$ einschließen, ist

$$c_x(\vartheta)\, d\Omega = c_\infty \cdot e^{\frac{\frac{\mu^2}{h^3}(1+\cos^2\vartheta)}{kT}}\, d\Omega, \tag{6}$$

wo im Exponenten die Spiegelungsenergie steht und sämtliche Größen die gleiche Bedeutung wie oben haben. Befinden sich die Dipole in einem elektrischen Felde, so geht (6) über in

$$c'_x(\vartheta)\, d\Omega = c_\infty \cdot e^{\frac{\frac{\mu^2}{h^3}(1+\cos^2\vartheta)}{kT} + \frac{\mu E \cos\vartheta}{kT}}\, d\Omega. \tag{7}$$

Wir setzen zur Abkürzung $\frac{\mu^2}{h^3 kT} = y$, $\frac{\mu E}{kT} = z$ und $\cos\vartheta = \gamma$ und erhalten so

$$c'_x(\vartheta)\, d\Omega = c_\infty \cdot e^{y(1+\gamma^2) + z\gamma}\, d\Omega. \tag{8}$$

Die wahre Konzentration in der Entfernung x von der Fläche ist

$$c'_x = \frac{\int c'_x(\vartheta)\, d\Omega}{4\pi} = \frac{c_\infty}{2} \int\limits_{-1}^{+1} e^{y(1+\gamma^2)+z\gamma}\, d\gamma, \tag{9}$$

da $d\Omega = -2\pi\, d\cos\vartheta$ gesetzt wird. Nun ist nach dem ersten Mittelwertsatz (9) gleich

$$\frac{c_\infty \cdot e^{z\xi}}{2} \int\limits_{-1}^{+1} e^{y(1+\gamma^2)}\, d\gamma, \tag{10}$$

wo ξ eine Zahl zwischen -1 und $+1$ ist ($|\xi| < 1$).

Wir können angenähert statt $e^{z\xi}$ schreiben $\frac{e^z + e^{-z}}{2} = \cosh z$, so daß (10) übergeht in

$$c'_x = c_\infty \cosh z \int\limits_0^1 e^{y(1+\gamma^2)}\, d\gamma. \tag{11}$$

Die an der Oberfläche O adsorbierte Menge ist $A = O\int\limits_{x_0}^{\infty}(c_x - c_\infty)\,dx$ für $E = O$ und für beliebiges $E: A' = O\int\limits_{x_0}^{\infty}(c'_x - c_\infty)\,dx$ [1]). x_0 ist die Minimalentfernung von der Fläche $(1 \,.\, 10^{-8})$ und das dazugehörige $y_0 = \frac{8\,\mu^2}{x_0{}^3\,k\,T}$. Als Integrationsvariable wird nun y_0 an Stelle von x_0 eingeführt.

$$A' = \frac{1}{6}\sqrt[3]{\frac{\mu^2}{k\,T}} \cdot O \cdot c_\infty \int\limits_0^{y_0} \frac{d\,y}{y^{1+1/3}} \left(\cosh z \int\limits_0^1 e^{y\,(1+\gamma^2)}\,d\gamma - 1\right). \qquad (12)$$

Statt des Integralausdrucks kann man schreiben unter Vernachlässigung der (1):

$$\int\limits_0^{y_0} \frac{d\,y}{y^{1+1/3}} \cdot \cosh z \int\limits_0^1 e^{y\,(1+\gamma^2)}\,d\,\gamma.$$

Daß dies für $y > 1$ gestattet ist, erscheint einleuchtend. Nun zeigt Tabelle 1, daß schon von $3 \,.\, 10^{-8}$ cm Entfernung $y < 1$ ist. Da wir die Integration bis zur oberen Grenze ∞ erstrecken, muß bewiesen werden, daß die Vernachlässigung auch für $y < 1$ noch zutrifft, was in der Fußnote geschieht [2]).

Für $z = 0$ ist (12) gleich

$$A = \frac{1}{6}\sqrt[3]{\frac{\mu^2}{k\,T}}\; O \,.\, c_\infty \int\limits_0^{y_0} \frac{d\,y}{y^{1+1/3}} \cdot \int\limits_0^1 e^{y\,(1+\gamma^2)}\,d\,\gamma. \qquad (13)$$

Es ist daher $A'/A = \cosh z$.

---

[1]) Eigentlich sollte hier statt c_∞ ein c'_∞ stehen, welches aber für $z < 1$ gleich c_∞ ist.

[2]) $\int\limits_0^{y_0} = \int\limits_0^1 + \int\limits_1^{y_0}$; im Ausdruck $\int\limits_0^1 \frac{d\,y}{y^{1+1/3}} \left(\cosh z \,.\, e^y \int\limits_0^1 e^{y\gamma^2}\,d\gamma - 1\right)$ wird $e^{y\gamma^2}$ in eine Reihe entwickelt und ist

$$\int\limits_0^1 \left(\cosh z \,.\, e^y \sum_0^\infty \frac{y^{n-1-1/3}}{n!\,(2\,n+1)} - \frac{1}{y^{1+1/3}}\right) d\,y > \int\limits_0^1 \left(\sum_0^\infty \frac{y^{n-1-1/3}}{n!} - \frac{1}{y^{1+1/3}}\right) d\,y,$$

da $\cosh z \,.\, e^y > 1$ ist. Ausintegriert erhält man

$$\sum_0^\infty \frac{y^{n-1/3}}{n!\,(2\,n+1)\,(n-1/3)} + \frac{3}{y^{1/3}}\Big|_0^1 > 1.$$

In Tabelle 2 sind die prozentischen Verhältnisse der adsorbierten Mengen für verschiedene Feldwerte eingetragen. Die Fig. 3 zeigt den Einfluß der Feldstärke graphisch.

Tabelle 2.

E:	10^4	10^5	2.10^5	$2{,}5.10^5$	3.10^5	5.10^5	8.10^5	10^6	3.10^6
A'/A % . .	0,01	0,3	1	2	3	9	23	37	525

In einer gröberen Annäherung gelangt man zu einem Ausdruck $A'/A = e^z$ und für die adsorbierte Menge

$$A' = \frac{O \cdot c_\infty x_0}{6} \cdot \frac{e^{2y+z}}{2y}.^{1)} \tag{14}$$

Rechnet man mit dieser Näherung, so erhält man ein ähnliches Resultat, wie es sich in Tabelle 2 bzw. Fig. 3 ausdrückt.

c) Einleitend bemerkten wir, daß bei unseren in den vorigen Punkten rechnerisch verfolgten Überlegungen ein vom Polvorzeichen unabhängiges Resultat zu erwarten ist. Dabei haben wir über das Molekül, welches

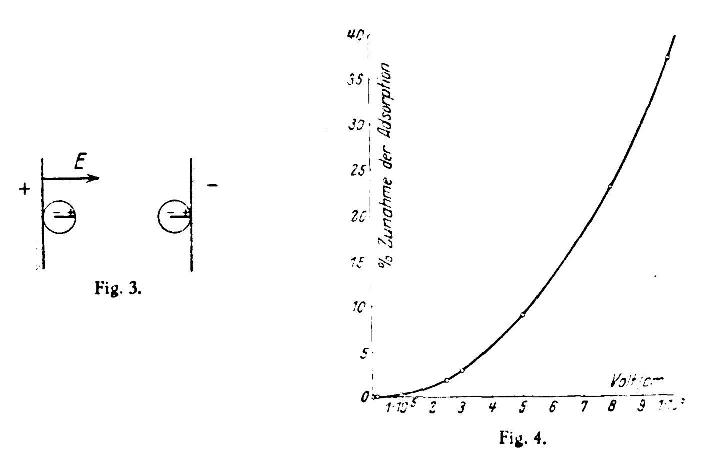


Fig. 3.

Fig. 4.

den Dipol trägt, keinerlei Annahmen gemacht bzw. angenommen, daß der Dipolmittelpunkt im Molekülmittelpunkt des kugelförmig gedachten Moleküls sich befindet. Statt eines apolaren Feldeinflusses gelangen wir aber zu einem polaren, wenn wir die Annahme machen, daß der Dipol im Molekül exzentrisch gelagert ist. Für die gewöhnliche Adsorption

[1]) Vgl. A. Magnus, l. c.

bedeutet das so viel, daß der Dipol jetzt eine Lage hat, in welcher seine potentielle Energie am größten wird — sobald er nämlich mit seinem Dipolmittelpunkt der Adsorptionsfläche am nächsten ist — und diese Lage werden jetzt alle seine Dipole anzunehmen bestrebt sein. Ein äußeres elektrisches Feld richtet die Dipole aus und bewirkt damit, daß an einem Adsorbpol der Dipol seine größte, am anderen Adsorbpol seine kleinste potentielle Energie erhält. So kann z. B. in Fig. 4 der Dipol — mit seinem positiven Pol — näher an die negative Fläche herankommen als — der negative Pol des Dipols — an die positive Fläche. Nennen wir den Radius des Moleküls r, so soll angenommen werden, daß der Dipolmittelpunkt um $r/100$ aus dem Molekülmittelpunkt verschoben sein soll. Der ausgerichtete Dipol kann also einmal der geladenen Fläche auf die Entfernung $x_0^1 = 99\,r/100$ einer entgegengesetzt geladenen Fläche $x_0^2 = 101\,r/100$ nahe kommen. Wir berechnen die adsorbierten Mengen in diesen beiden Fällen, indem wir uns der Formel (14) bedienen. Für die oben angegebenen Entfernungen x_0^1 und x_0^2 erhalten wir einen prozentischen Unterschied der adsorbierten Mengen $A^1/A^2 = 5300\,^0/_0$. Wie wir weiter unten sehen werden, ist ein polarer Einfluß eines elektrischen Feldes auf die Adsorption schon beobachtet worden; ob er auf die hier geschilderte Erklärung zurückgeht, müßte gesondert betrachtet werden.

§ 3. **Die Felder über Ionengitterflächen.** a) Es wurde schon sehr häufig die Frage diskutiert, ob die Kräfte von nichtabgesättigten Ionenladungen an den Oberflächen von Kristallen — manchmal auch als „chemische Kräfte" bezeichnet — für die Adsorption verantwortlich zu machen sind. Die Bedeutung des Problems liegt darin, daß man aus der Annahme, die Ionenfelder hätten nur geringe Stärke, die monomolekularen Adsorptionsschichten erklären will. Wir untersuchen folgende Fälle: 1. Das Potential über einer einfach — d. h. nur mit Ionen gleichen Vorzeichens — besetzten Punktreihe, 2. über einem einfachen Flächengitter und 3. an der Oberfläche eines Kristallgitters. Von Madelung[1]) sind diese Feldverteilungen schon berechnet worden; wir schlagen hier den folgenden Weg ein, um zuerst die einfache Punktreihe zu behandeln. Die Gitterkonstante sei a, die Ladung eines Ions E und r die senkrechte Entfernung eines außerhalb der Reihe liegenden Punktes P von der Punktreihe. Mit x wird die Entfernung der Projektion von P auf die Punktreihe von einem benachbarten Gitterpunkt

[1]) E. Madelung, Phys. ZS. **19**, 524, 1918.

bezeichnet. Das Potential im Punkte P ist dann (bis auf eine Konstante $G = -\infty$, falls V im Endlichen endlich bleiben soll):

$$V = E \sum_{n=-\infty}^{\infty} \frac{1}{\sqrt{r^2 + (na + x)^2}}. \tag{15}$$

Wir entwickeln diesen Ausdruck in eine Fourierreihe nach x (es kommen nur die Kosinusglieder vor) und erhalten

$$E \sum_{\nu=0}^{\infty} \alpha_\nu \cos \frac{2\pi\nu x}{a}.$$

Setzen wir $x = 0$, so erhalten wir für das Potential über einem Gitterpunkt

$$V = E \sum_{n=-\infty}^{\infty} \frac{1}{\sqrt{r^2 + n^2 a^2}} = E \sum_{\nu=0}^{\infty} \alpha_\nu, \tag{16}$$

wo

$$\alpha_\nu = \frac{2}{a} \int_0^a \sum_{n=-\infty}^{\infty} \frac{\cos \frac{2\pi\nu x}{a}}{\sqrt{r^2 + (na + x)^2}} dx = \frac{2}{a} \sum_{n=-\infty}^{\infty} \int_{na}^{(n+1)a} \frac{\cos \frac{2\pi\nu x}{a}}{\sqrt{r^2 + (na + x)^2}} dx$$

$$= \frac{2}{a} \int_{-\infty}^{\infty} \frac{\cos \frac{2\pi\nu r u}{a}}{\sqrt{1 + u^2}} du = \frac{2}{a} \pi i H_0^1 \left(\frac{2\pi i \nu r}{a}\right)$$

und $u = \frac{na + x}{r}$ gesetzt wurde. $\alpha_0 = \frac{2}{a} \ln \frac{2a}{r}$; dabei ist H_0^1 die Hankelsche Funktion erster Art und nullter Ordnung.

Nach Madelung setzt man $\frac{\pi i}{2} H_0^1(xi) = K_0(x)$ und erhält (bis auf eine Konstante $C_2 = \infty$)

$$V = \frac{4E}{a} \sum_{\nu=1}^{\infty} K_0\left(\frac{2\pi\nu r}{a}\right) + \frac{2E}{a} \ln \frac{2a}{r}. \tag{17}$$

Für $r > a$ läßt sich die Hankelsche Funktion K_0 in (17) schreiben

$$K_0(x) = e^{-x} \cdot \sqrt{\frac{\pi}{2x}}$$

und man erhält

$$R = -\frac{\partial V}{\partial r} = \frac{8\pi E}{a^2} \sum_{n=1}^{\infty} n \cdot e^{-\frac{2\pi n r}{a}} + \frac{2E}{ar} = \frac{8\pi E}{a^2} \cdot e^{-\frac{2\pi r}{a}} + \frac{2E}{ar}. \tag{18}$$

Setzen wir $a = 2 \,.\, 10^{-8}$ cm und $r = 3 \,.\, a$, so ist

$$R = \tfrac{2}{3} \cdot 10^6 + 2{,}6 \,.\, 10^7 \,.\, e^{-18{,}6} \text{ elst. Einh.,}$$

und da das zweite Glied vernachlässigbar ist, erhält man

$$\underline{R = 2 \,.\, 10^8 \,\text{Volt/cm.}}$$

Dieser Wert gibt also den Potentialabfall von der Punktreihe bis zu einem in der Entfernung $3 \,.\, a$ senkrecht darüber befindlichen Punkte an.

Denkt man sich die Reihe aus positiven und negativen Ladungen abwechselnd zusammengesetzt, so erhält man bei der gleichen Bedingung $r > a$ ein ungemein viel kleineres Potential, wie man leicht überlegen kann.

b) Beim einfachen quadratischen Flächengitter ist für $r \geqq a$

$$R = \frac{8\pi E}{a^2} \sum_{\nu=1}^{\infty} \sum_{n=1}^{\infty} e^{-2\pi k_{\nu n} r} + \frac{8\pi E}{a^2} \cdot e^{-\frac{2\pi r}{a}} + \frac{2\pi E}{a^2},$$

wo $k_{\nu n} = \frac{1}{a}\sqrt{\nu^2 + n^2}$. Angenähert ist

$$R = \frac{8\pi E}{a^2}\left(2 \,.\, e^{\frac{-2\pi\sqrt{2}}{a} r} + 2 \,.\, e^{\frac{-2\pi\sqrt{5}\, r}{a}}\right) + \frac{8\pi E}{a^2} \cdot e^{-\frac{2\pi r}{a}} + \frac{2\pi E}{a^2}. \quad (19)$$

Das erste und zweite Glied ist neben dem dritten zu vernachlässigen und man erhält $R = 2\pi \,.\, 10^6$ elst. Einh. $= 6\pi \,.\, 10^8$ Volt/cm $=$ <u>1,8 . 10⁹ Volt/cm.</u>

Beim gemischten quadratischen Flächengitter ist z. B. für $2r = a$ $R = \frac{32\pi E}{a^2} \cdot e^{-\pi}$. Das ergibt für $a = 2 \,.\, 10^{-8}$, also $r = 10^{-8}$ $R = 1{,}6 \,.\, 10^9$ Volt/cm.

c) Der Fall eines Flächengitters ist in der Natur nicht realisiert. Man kann aber dem wirklichen Aufbau eines Kristalls nahe kommen, wenn man annimmt, daß er aus Netzebenen besteht, welche abwechselnd mit negativen und positiven Ionen besetzt sind. Auf einen von der äußersten Netzebene in der Entfernung r befindlichen Aufpunkt wirkt dann nicht nur dieses eine Gitter, sondern alle anderen Gitter, deren Netzebenen voneinander den Abstand d haben sollen. Für $2r = a = d$ folgt aus einer einfachen Rechnung angenähert für $R = \frac{24\pi E e^{-\pi}}{a^2}$ $= 1{,}3 \,.\, 10^9$ Volt/cm. Da a wie oben $2 \,.\, 10^{-8}$ cm ist, sieht man, daß auch an Oberflächen von Kristallen trotz des Zusammenwirkens vieler ungleich geladener Netzebenen die Felder in molekularen Dimensionen noch ganz beträchtlich sind und bis zu Entfernungen 10^{-8} cm

sogar ausreichen, um nach unseren Überlegungen von § 1 einem Molekül ein Polarisationsmoment von der Größe der permanenten Dipolmomente (10^{-18}) zu erteilen.

§ 4. Die Ergebnisse des § 2 lassen es als nicht unwahrscheinlich erscheinen, daß eine Beeinflussung der Adsorption durch elektrische Kräfte bei genügender Empfindlichkeit der Methoden zu beobachten sein wird. Voraussetzung ist das Arbeiten bei ziemlich niedrigen Drucken, um die nicht unbeträchtlichen elektrischen Felder zu erhalten, und eine sehr genaue Methode, um Druckunterschiede konstatieren zu können. Im Falle einer vorliegenden apolaren Adsorptionszunahme wird also an gleich gestalteten Elektroden der Einfluß einer positiven oder einer negativen Ladung derselbe sein, bei polarer Adsorptionszunahme wird die Beeinflussung vorzugsweise an einem Pol vor sich gehen. Den letzteren Vorgang haben wir in § 2 durch den exzentrischen Dipol eines neutralen Moleküls zu erklären versucht. Wir haben damit aus unserer Betrachtungsweise diejenigen Adsorptionsvorgänge im elektrischen Felde ausgeschlossen, bei welchen die Bestandteile des Adsorptivs Ionen oder elektrisch geladene Kolloidpartikel sind. Ein Farbstoff wird in der Fürthschen Kataphoreseapparatur[1]) nur an einer Halbleiterelektrode adsorbiert; dabei sind aber wohl nicht die Adsorptionskräfte der Elektrode selbst beeinflußt worden, sondern das elektrische Feld bewirkt in diesem Beispiel, daß die geladenen Farbstoffteilchen zu der einen Elektrode hingezogen, von der anderen abgestoßen werden. Ob die Adsorption von Ionen oder anderen auch größeren Ladungsträgern nicht auch durch Spiegelungskräfte zu erklären sein würde, mag dahingestellt bleiben, so wie wir über die Übertragung der entwickelten Gedankengänge ganz allgemein vom gasförmigen und vom flüssigen Zustand des Adsorptivs nichts Bindendes aussagen wollen.

Wenn wir uns den Ergebnissen des § 3 zuwenden, so erkennen wir, daß die Felder an Kristallflächen scheinbar doch — zumindest in unmittelbarer Nähe der Oberfläche — stärker sind, als man bisher ohne besonderen Grund anzunehmen geneigt war. Daß sich die elektrischen Felder als ausreichend ergeben, um bei adsorbierten Molekülen eine kräftige elektrische Polarisation zu erzielen, ist darum wichtig, weil damit die theoretische Stütze der monomolekularen Adsorptionsschicht erschüttert erscheint. Bei der Adsorption von Ionen an einem Kristall-

[1]) Vgl. R. Fürth, Kolloid-ZS. **37**, 200, 1925; J. Gicklhorn, R. Fürth und O. Blüh, ZS. f. phys. Chem. **123**, 344, 1926.



gitter kann man eine Abschirmung der Kräfte der Gitterionen in Betracht ziehen. Kommen aber neutrale Moleküle an das Gitter und werden dort polarisiert, so wird nur ein Pol des neu entstandenen Dipols zur Absättigung des entsprechenden nächstliegenden Gitterions beitragen und der andere Pol, welcher gleiches Vorzeichen wie das Gitterion hat, wirkt frei nach außen und kann ein neues Molekül binden und polarisieren. So gelangt man zur Vorstellung von mehrfach molekularen Schichten. Zu dem in § 1 Gesagten läßt sich nur mehr hinzufügen, daß diejenigen Experimente, welche bisher für mehrfach molekulare Adsorptionsschichten sprachen, theoretisch sehr gut im obigen Sinne deutbar sind. Bei Atomgittern können vielleicht die „freien Valenzen“, die sicher auch elektrischer Natur sind, an Oberflächen zur Adsorption beitragen. In welcher Weise das geschieht, kann aber, da man über die Bindung in homöopolaren Verbindungen nichts auszusagen vermag, nicht einmal vermutet werden. Bei solchen Stoffen, wie den Metallen, wird man also die Adsorption wie oben durch das Auftreten von Bildkräften erklären können; hierbei kann man durch Vergleich der Spiegelungsenergie mit der thermischen Energie der Molekularbewegung (Tabelle 1) eine Wirkung der Adsorptionsenergie bis zur zweiten Molekülschicht annehmen, welche durch elektrische Zusatzfelder noch größer werden kann (Fig. 2).

Schließlich seien noch einige Experimente erwähnt, bei welchen eine polare Adsorption von Gasen bzw. Dämpfen beobachtet wurde und bei welcher ein gleichzeitiger Ladungstransport ausgeschlossen erscheint. Bei den Versuchen in der Wilsonschen Nebelkammer hatte es sich gezeigt, daß die Kondensation des Wasserdampfes an den negativen Ionen, deren Bahnen auf den Photographien stärker erscheinen, zuerst auftritt. Von Leonard B. Loeb[1]) ist die Kondensation von Wasserdampf im elektrischen Felde im großen versucht worden und hat eine stärkere Kondensation am negativen Pol ergeben. Die zugrunde liegende größere Kondensationsgeschwindigkeit am negativen Pol läßt sich auch mit der Annahme des im Wassermolekül exzentrisch gelagerten Dipols erklären. Ein älteres Wassermolekülmodell von Fajans nimmt an, daß die positive Ladung des Dipols näher an der Oberfläche sitzt, was nach unserer Vorstellung zu erwarten ist. Bei einer großen Reihe organischer Verbindungen läßt sich eine asymmetrische Lagerung des Dipols annehmen[2]), so daß es

---

[1]) Zitiert nach [3]).

[2]) G. Scheibe, Ber. d. D. Chem. Ges. **59**, 2617, 1926, will aus optischen Untersuchungen auf die asymmetrische Ladungsverteilung in homöopolaren Molekülen schließen.

aussichtsreich erscheint, die Kondensation organischer Dämpfe in starken elektrischen Feldern zu untersuchen. In dieser Hinsicht sind von einem von uns (Blüh) Versuche in Angriff genommen worden.

Die polare Adsorption von naszierendem Sauerstoff und gasförmigem Ammoniak ist von J. Gicklhorn, R. Fürth und O. Blüh[1]) beobachtet worden. In beiden Fällen erfolgte der Nachweis der Gase mit Hilfe chemischer Nachweismethoden, so daß für den Effekt auch eine durch das elektrische Feld verstärkte bzw. verminderte Reaktionsfähigkeit zur Erklärung herangezogen werden könnte. Ob nicht auch die Elektronenaffinität des Adsorptivs eine Rolle bei der polaren Adsorption spielt, könnten vielleicht Molekularstrahlversuche in inhomogenen elektrischen Feldern zeigen. Die Experimente, auf deren ausführliche Beschreibung in der zitierten Abhandlung hingewiesen sei, zeigen, daß das Ammoniak, dessen Moleküle positive Ladung (zur Bildung des Ammoniumions) aufzunehmen bereit sind, im elektrischen Felde an der Anode erscheint, während der elektronegative Sauerstoff kathodisch nachgewiesen werden konnte.

Berlin-Dahlem, 15. April 1927.

---

[1]) J. Gicklhorn, R. Fürth und O. Blüh, ZS. f. phys. Chem. **123**, 344, 1926.

Über Fernando Sanfords Hypothese, daß die Sonne und der Mond hohe negative Eigenladungen haben.

Von **Wilhelm Anderson** in Dorpat.

(Eingegangen am 10. Mai 1927.)

Fernando Sanford meint, daß die Sonne und der Mond hohe negative Eigenladungen haben. In der vorliegenden Untersuchung wird gezeigt, daß dies nur dann möglich ist, wenn 1. nahe der Sonnenoberfläche eine dem „Ramsauer-Effekt“ analoge Erscheinung zustande kommt, wodurch das große elektrostatische Feld gegenüber langsamen Elektronen wirkungslos (oder beinahe wirkungslos) wird, und 2., wenn im Innern der Sonne und des Mondes Protonen sich in strahlende Energie verwandeln, wodurch immer neue Mengen von Elektronen frei werden. Ohne diese beiden Bedingungen kann Sanfords Theorie nicht aufrechterhalten werden.

Fernando Sanford hat mehrmals die Meinung ausgesprochen, daß die Sonne, der Mond und die Planeten hohe negative Eigenladungen haben [1]. Dagegen findet F. A. Lindemann, daß, wenn die Sonne elektrisch geladen sein sollte, ihr Potential höchstens 1980 Volt betragen könne [2]. Sanford meint jedoch, daß, wenn Lindemann recht hätte, es unmöglich wäre, das magnetische Feld der Sonnenflecken durch Bewegung von elektrisch geladenen Photosphärenmassen zu erklären; ebensowenig ließe sich das allgemeine Magnetfeld der Sonne erklären. Sanford erwähnt die Berechnungen des negativen Erdpotentials von Rowland, von Sutherland und von Exner. Nach Rowland muß die Erde bis $-4{,}1 \cdot 10^{16}$ Volt geladen sein, wenn durch ihre Rotation das magnetische Erdfeld erklärt werden soll; nach Sutherland dagegen nur bis $-1{,}7 \cdot 10^{8}$ Volt (Sanford vermutet jedoch bei Sutherland einen Rechenfehler). Exner berechnet aus dem atmosphärischen Potentialgradienten das Erdpotential zu $-4 \cdot 10^{9}$ Volt. Rowland nimmt an, daß bei $-4{,}1 \cdot 10^{16}$ Volt die Erde in Stücke brechen würde, und deshalb müsse man diese Erklärung des Erdmagnetismus verwerfen.

Sanford meint jedoch, daß eine solche Argumentation auf dem Glauben beruhe, daß die elektrostatische Ladung eines isolierten Leiters durch die Anziehungskraft seiner Atome gehalten werde. Nun hängt aber die Kapazität eines Leiters nicht von seiner Masse ab, sondern von seiner Oberfläche. Daraus folgert Sanford, daß zwischen dem „electric fluid“ und den Atomen des Leiters keine Attraktionskraft existiere, und daß

---

[1]) Phys. Rev. (2) **17**, 515, 1921; **18**, 314 ff., 1921. Bulletin of the Terrestrial Electric Observatory of Fernando Sanford (Palo Alto) **1**, 28 ff., 1923; **4**, 13 ff., 1927.

[2]) Phil. Mag. (6) **38**, 674, 1919.



deshalb selbst ein übermäßig stark geladener Leiter nicht in Stücke zerspringen könne. Zur Bestätigung seiner Folgerung weist Sanford auf die Elektrizität der Wolken hin: „... it is a well-known fact that clouds may be charged to a potential of millions (perhaps thousands of millions) of volts without their particles being dissipated by the repulsion of the charges which they carry“ [1]).

Gegen Sanfords Schlußfolgerungen muß ich jedoch eine Reihe von Einwänden erheben.

Die Elektronen können sich im Innern des Leiters und längs seiner Oberfläche frei bewegen; aber beim Verlassen des Leiters müssen sie eine große Arbeit auf einer sehr kleinen Strecke überwinden. Wenn sich ein Leiter im absoluten Vakuum befindet und weder erwärmt noch bestrahlt wird, so kann nur ein außerordentlich starkes Feld die Elektronen aus dem Leiter herauszutreten zwingen. Nach Franz Rother geschieht dies bei kalten Elektroden aus Tantal, wenn das elektrostatische Feld $8{,}5 \, . \, 10^6$ Volt . cm^{-1} erreicht [2]). Bei kleineren Feldern können die Elektronen den Leiter nicht verlassen. Dann muß aber eine Kraft, welche eigentlich nur auf das „electric fluid“ unmittelbar wirkt, auch auf den ganzen Leiter wirken. Sonst wäre es ja auch unerklärlich, warum ein Holundermarkkügelchen von einer elektrisierten Glas- oder Harzstange zuerst angezogen, danach abgestoßen wird, und warum die Blattgoldstreifen eines geladenen Elektroskops auseinandergehen.

Sanfords Hinweis auf die Wolkenelektrizität ist ebenfalls nicht überzeugend.

Kürzlich hat A. Wigand Ladungsmessungen an natürlichen Nebeltröpfchen unternommen. Die positiven Ladungen der Tröpfchen schwankten zwischen 58 und 1719 Elementarladungen; einmal hat er aber 2222 negative Elementarladungen konstatiert [3]). Der Radius eines Tröpfchens kann gleich 0,001 cm angenommen werden. Die Geschwindigkeit v in cm . sec^{-1} im Felde von 1 Volt . cm^{-1} ist dann $v = 5 \, . \, 10^{-7} x$, wo x die Zahl der Elementarladungen pro Tröpfchen bedeutet. Die Zahl der

---

[1]) Bull. of the Terr. Electr. Obs. (Palo Alto) **1**, 29, 1923.

[2]) Ann. d. Phys. (4) **81**, 368, 1926. W. Schottky, welcher diese Frage theoretisch untersucht hat, sagt: „Die größte Kraft, die ein austretendes Elektron auf seinem Wege ins Freie zu überwinden hat, können wir auf 10^8 bis 10^9 Volt pro Zentimeter schätzen“ (ZS. f. Phys. **18**, 73, 1923). Dabei muß aber in Betracht gezogen werden, daß eine scheinbar ganz glatte Fläche mikroskopisch kleine exponierte Punkte haben kann, wo die Feldstärke bedeutend größer sein wird als an den anderen Punkten (ebenda, S. 78).

[3]) Phys. ZS. **27**, 806, 1926.



Tröpfchen pro Kubikzentimeter kann durchschnittlich gleich 500 angenommen werden [1]).

Nehmen wir nun an, daß eine Wolke die Form einer Kugel hat, deren Radius gleich 1 km $= 10^5$ cm ist. Die Wolke enthält $\frac{4}{3}\pi(10^5)^3 . 500 = 2{,}0944 . 10^{18}$ Tröpfchen. Nehmen wir weiter an, daß alle Tröpfchen mit gleichnamiger Elektrizität geladen sind, wobei jedes Tröpfchen 100 Elementarladungen enthält. Dann ist jedes Tröpfchen bis zu einem Potential von nur

$$300 . 100 . 4{,}774 . 10^{-10}/10^{-3} = 0{,}014\,322 \text{ Volt}$$

geladen. Die Ladung der ganzen Wolke beträgt:

$$2{,}0944 . 10^{18} . 100 . 4{,}774 . 10^{-10} = 9{,}9987 . 10^{10} \text{ elst. Einh.}$$

Das Potential an der Peripherie der Wolke ist gleich $300 . 9{,}9987 . 10^{10}/10^5 = 2{,}999\,61 . 10^8 =$ etwa $3 . 10^8$ Volt, und die Feldstärke:

$$300 . 9{,}9987 . 10^{10}/(10^5)^2 = \text{etwa } 3000 \text{ Volt} . \text{cm}^{-1}.$$

Bekanntlich wirkt ein übermäßig starkes Feld auf den Tropfen zerstörend. J. J. Nolan hat diese Frage experimentell untersucht und hat für Tropfen, deren Radius kleiner als 0,2 cm ist, folgende Gleichung aufgestellt: $F\sqrt{r} = 3880$. Hier bedeutet F die kritische Feldstärke in Volt . cm^{-1}, und r den Radius des Tropfens [2]). In unserem Falle ist $r = 0{,}001$ cm, und dies ergibt $F = 1{,}227 . 10^5$ Volt . cm^{-1}. Die Feldstärke an der Peripherie unserer Wolke beträgt aber nur 3000 Volt . cm^{-1} so daß eine Zerstörung der Tröpfchen nicht zu befürchten ist. Durch die elektrostatische Abstoßung seitens der Wolke werden die Tröpfchen an der Peripherie der Wolke eine Geschwindigkeit von

$$v = 3000 . 5 . 10^{-7} . x = 3000 . 5 . 10^{-7} . 100 = 0{,}15 \text{ cm} . \text{sec}^{-1}$$

erhalten, also in 5 Stunden werden sich die Tröpfchen nur um 27 m verschoben haben. Dies ist bei einer Wolke von 2 km im Durchmesser unmerklich wenig. Die wirklichen Verhältnisse in den Wolken sind natürlich viel komplizierter. Es sollte hier nur an einem vereinfachten Beispiel gezeigt werden, daß selbst bei einem Potential von einigen Hundert Millionen Volt die Wolke durchaus sich nicht rasch zu zerstreuen braucht.

Wäre die Sonne ein fester (und dabei kalter) Körper, so könnte sie bis zu einem sehr hohen negativen Potential geladen werden, ohne daß die Elektronen imstande wären, durch die Oberfläche herauszutreten. Die Sonne ist aber in Wirklichkeit gasförmig, und die abstoßende Kraft,

1) Phys. ZS. **27**, 804, 1926.

2) Gerlands Beiträge zur Geophysik **15**, 304, 1926.



welche auf die Elektronen im Falle einer negativen Sonnenladung wirken würde, könnte nur durch die Gravitationskraft aufgewogen werden.

Die Anziehungsbeschleunigung an der Sonnenoberfläche beträgt etwa $2{,}7 \cdot 10^4$ cm . sec^{-2}, und die Masse eines Elektrons etwa $9 \cdot 10^{-28}$ g. Also ist das Gewicht eines Elektrons an der Sonnenoberfläche gleich

$$9 \cdot 10^{-28} \cdot 2{,}7 \cdot 10^4 = 2{,}43 \cdot 10^{-23}\ \text{Dyn}.$$

Wir wollen mit ε die negative Sonnenladung bezeichnen, bei welcher das Gewicht eines Elektrons durch die elektrostatische Abstoßungskraft aufgewogen wird. Da der Sonnenradius gleich $6{,}96 \cdot 10^{10}$ cm ist und die negative Ladung eines Elektrons $4{,}774 \cdot 10^{-10}$ elst. Einh. beträgt, so können wir schreiben: $4{,}774 \cdot 10^{-10} \cdot \varepsilon/(6{,}96 \cdot 10^{10})^2 = 2{,}43 \cdot 10^{-23}$, also $\varepsilon = 2{,}4657 \cdot 10^8$ elst. Einh. $= 0{,}082\,19$ Coulomb. Die Kapazität der Sonne ist gleich 0,077 33 Farad, also das kritische Potential

$$0{,}082\,19/0{,}077\,33 = \text{etwa } 1{,}06\ \text{Volt}.$$

Was den Mond anbetrifft, so ist er ein fester Körper und könnte deshalb bis zu einem hohen negativen Potential geladen werden. Aber die Hälfte der Mondoberfläche wird von der Sonne beschienen. Man muß unter solchen Umständen eine „photoelektrische Wirkung" erwarten, wodurch eine anfänglich vorhandene negative Ladung sich mit der Zeit zerstreuen wird. Bei weiterer Bestrahlung seitens der Sonne muß der Mond sogar eine positive Ladung erhalten.

Auch ist scheinbar unmöglich anzunehmen, daß der Mond seine negative Ladung infolge eines Elektronenbombardements seitens anderer Himmelskörper aufrechterhält. Wenn ein Himmelskörper nur Elektronen aussendet, so muß seine positive Ladung ununterbrochen wachsen, wodurch das Fortfliegen von Elektronen immer schwieriger werden muß; dagegen werden die positiven Ionen mit immer wachsender Kraft den Himmelskörper zu verlassen bestrebt sein. Bei einer andauernden Korpuskularstrahlung muß die Emission von positiver und negativer Elektrizität gleich groß sein. Dann können aber die Korpuskularstrahlen einem fremden Körper keine elektrische Ladung mitteilen.

Wie man sieht, kann vom Standpunkt der gewöhnlichen Theorien weder Sonne noch Mond eine merkliche negative Ladung haben.

Ganz anders gestaltet sich die Sache vom Standpunkt meiner Theorie, welche ich kürzlich veröffentlicht habe. Ich habe nämlich angenommen, daß nahe der Sonnenoberfläche eine dem „Ramsauer-Effekt" analoge Erscheinung zustande komme, wodurch das dort herrschende gewaltige elektrostatische Feld gegenüber langsamen Elektronen wirkungslos (oder



beinahe wirkungslos) wird [1]). In einem solchen Falle ist es nicht undenkbar, daß die Sonne eine ungeheure negative Ladung hat, welche aber eine relativ nur sehr geringe elektrostatische Wirkung ausübt. Weiter habe ich angenommen, daß im Innern der Sonne nur (oder fast nur) die Protonen sich in strahlende Energie verwandeln, nicht aber die Elektronen [2]). Dadurch bleibt die Ladung der Sonne unveränderlich, obgleich sie ununterbrochen Elektronen in den Weltenraum verliert. Ein ähnlicher (wenn auch unvergleichlich weniger intensiver) Prozeß kann auch im Innern des Mondes vermutet werden. Dadurch könnte der Mond seine negative Ladung dauernd aufrechterhalten, trotz der photoelektrischen Wirkung seitens der Sonnenstrahlen.

Es sei hier noch erwähnt, daß H. Rudolph ebenfalls die Ansicht ausgesprochen hat, daß sich im Innern der Sterne nur die positiven Kerne in strahlende Energie verwandeln können, nicht aber die negativen Elektronen [3]). Auch W. F. G. Swann hält eine spontane Vernichtung der Protonen im Innern der Erde (sowie in allen rotierenden Körpern) für möglich [4]). Swann kommt zu diesem Resultat auf Grund geringer Abänderungen der gewöhnlichen elektrostatischen und elektrodynamischen Gesetze. Mir scheinen jedoch diese Abänderungen sehr bedenklich zu sein. Ich nehme zwar auch an, daß im Innern der Erde die Protonen einer langsamen spontanen Vernichtung unterworfen sind [5]), aber die Begründung meiner Hypothese hat mit Swanns Abänderungen der elektrostatischen und elektrodynamischen Gesetze nichts zu tun.

Sanford nimmt an, daß die negative Sonnenladung durch Induktion eine Elektrizitätstrennung auf der Erdoberfläche hervorrufe. Nun ist die Erde von allen Seiten von der sogenannten Heavisideschicht umgeben, welche einen guten Leiter darstellt. Bekanntlich übt aber eine gut leitende Umhüllung eine „Schirmwirkung" gegen äußere elektrostatische Einflüsse aus. Sollte nicht deshalb die Erde dank der Heavisideschicht vor jeder Induktionswirkung seitens der Sonne geschützt sein?

Wenn ein Leiter plötzlich in ein elektrisches Feld gebracht wird, so entsteht im ersten Moment im Leiter eine Potentialdifferenz, welche eine Scheidung der positiven und negativen Elektrizität hervorruft. Dieser Scheidungsprozeß dauert so lange, bis die Potentialdifferenz ver-

---

[1]) ZS. f. Phys. **41**, 58 ff., 1927.
[2]) Ebenda, S. 75.
[3]) Astron. Nachr. **227**, 9 f., 1926.
[4]) Journ. Frankl. Inst. **201**, 170, 1926.
[5]) ZS. f. Phys. **42**, 477 f., 1927.

schwunden ist. Sobald das Potential in allen Punkten des Leiters gleich groß geworden ist, können in das Innere des Leiters keine „Kraftlinien“ hineindringen. Erst dann beginnt die „schirmende Wirkung“ einer leitenden Umhüllung.

In der Heavisideschicht sind die Gase stark ionisiert, d. h. ihre Moleküle (oder Atome) sind in negative Elektronen und positive Ionen zerfallen. Letztere werden in der Richtung der (negativ geladenen) Sonne sich verschieben, die Elektronen in entgegengesetzter Richtung. Erst nach Vollendung dieses Trennungsprozesses könnte die Heavisideschicht für die Erde eine „Schirmwirkung“ gegen die elektrostatische Induktion seitens der Sonne ausüben. Doch die Heavisideschicht rotiert (zusammen mit der Erde), so daß die Elektrizitätsverteilung immer gestört wird. Deshalb kann die „Schirmwirkung“ der Heavisideschicht keine absolute sein [1]).

Die Erde rotiert von Westen nach Osten, aber die positiven Ionen der Heavisideschicht werden bestrebt sein, in dem der Sonne zugekehrten Teile dieser Schicht sich anzusammeln. Sie werden sich also bis zu einem gewissen Grade der Erdrotation widersetzen. Dies führt zu folgender interessanter Konsequenz: In der Heavisideschicht muß ein ständiger Ostwind wehen.

Dorpat, 8. Mai 1927.

---

[1]) Aus demselben Grunde ist die Behauptung von F. J. Rogers unrichtig: „The potential of the earth, however, assuming it to be a conductor, would not be changed by its rotation in the field of the sun“ (Phys. Rev. **18**, 317, 1921).

Poissonsches Gesetz und Hugoniotgleichung.

Von **Otto Klüsener** in Hannover.

Mit 3 Abbildungen. (Eingegangen am 13. April 1927.)

Es wird eine Erklärung für die Temperatursteigerung gegeben, die eine Stoßwelle in einem Gase nach der Hugoniotgleichung verursacht.

Bei Betrachtungen über die Fortpflanzung von (eindimensionalen) Verdichtungsstößen fand Hugoniot[1]), daß die Zustandsänderung des Gases beim Durchtritt durch die Wellenfront trotz fehlender Wärmezufuhr nicht nach dem Poissonschen Gesetz erfolgt, sondern der Gleichung

$$E_2 - E_1 = \tfrac{1}{2}(p_2 + p_1) \cdot (v_1 - v_2) \tag{1}$$

gehorcht, die nach dem Vorschlage von Becker[2]) mit „Hugoniotgleichung" bezeichnet werden möge.

Zur Erklärung des hohen Temperaturanstiegs, der sich aus dieser Beziehung für die Stoßwelle gegenüber der adiabatischen Kompression ergibt, hat man Einflüsse von Reibung und Wärmeleitung innerhalb der Wellenfront herangezogen. Das scheint nicht zulässig, da die Gleichung (1) ohne Berücksichtigung dieser beiden Faktoren aufgestellt ist. Sie würde also auch gelten, wenn Reibung und Wärmeleitung völlig fehlten.

Hingegen sieht man, daß ein Temperaturanstieg nach Gleichung (1) tatsächlich eintreten muß, wenn man von der üblichen Betrachtungsweise abgeht, nach der die Wellenfront ruht, das Gas im Zustand $p_1 v_1 T_1$ auf ihrer einen Seite eintritt und sie auf der anderen im Zustand $p_2 v_2 T_2$ wieder verläßt (Fig. 1).

II I

$p_2 v_2 T_2$ $p_1 v_1 T_1$

$\leftarrow u_2$ $\leftarrow u_1$

Fig. 1.

Betrachten wir statt dessen die Verhältnisse so, wie sie sich in Wirklichkeit abspielen würden (Fig. 2).

Ein langes Rohr ist am einen Ende durch einen Kolben verschlossen. Der Anfangszustand sei gekennzeichnet durch die Größen $p_1 v_1 T_1$. Dem

---

1) Journ. de l'école polytechn., Paris, **57**, 1887; **58**, 1889.

2) R. Becker, ZS. f. Phys. **8**, 321 f., 1922.

Kolben werde plötzlich eine konstante Geschwindigkeit erteilt; die wir mit $(u_1 - u_2)$ bezeichnen, um mit früheren Betrachtungen in Übereinstimmung zu bleiben. Es entsteht eine Druckwelle, die sich mit der Geschwindigkeit u_1 fortpflanzt. Soll dieser Bewegungszustand im Rohre aufrechterhalten werden, so darf die Kolbengeschwindigkeit sich nicht ändern, d. h. es muß dauernd von außen Arbeit geleistet werden.

Wie sich aus folgendem ergibt, ist diese zur Erzeugung bzw. Erhaltung einer Stoßwelle aufzuwendende Arbeit bedeutend größer als die zur adiabatischen Kompression auf gleichen Druck nach dem Poissonschen Gesetz erforderliche, und dieser Überschuß an Arbeit ist es, der die Temperatursteigerung nach der Hugoniotgleichung verursacht.

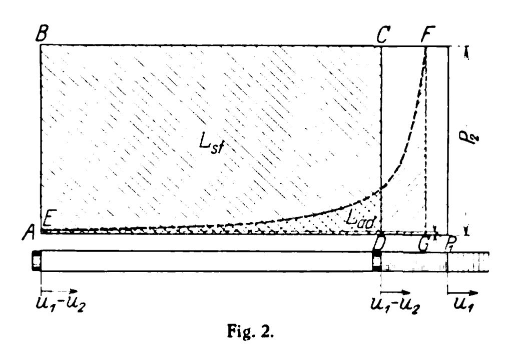


Fig. 2.

Bevor wir zu seiner Berechnung schreiten, sei kurz erwähnt, daß sich aus dieser Anschauungsweise die gleichen Beziehungen zwischen allen Zustandsgrößen ergeben, wie aus der üblichen Ableitung, was ja auch nicht anders zu erwarten.

So folgt aus der Gleichheit des Gewichts einer Gasmenge vor und nach dem Durchtritt durch die Wellenzone die Gleichung

$$g \frac{u_1 \,.\, t}{v_1} = g \frac{[u_1 - (u_1 - u_2) \,.\,] \,.\, t}{v_2} = g \cdot \frac{u_2 \,.\, t}{v_2}, \qquad (2a)$$

wenn t die Zeit bedeutet und der Rohrquerschnitt 1 m² beträgt.

Nach bekannten Gesetzen über Bewegungsgröße und Energie gelten weiter die Gleichungen

$$(p_2 - p_1) \,.\, t = \frac{u_1 \,.\, t}{v_1} \cdot (u_1 - u_2), \qquad (2b)$$

$$p_2 \cdot (u_1 - u_2) \,.\, t = \frac{u_1 \,.\, t}{v_1} \left[\frac{(u_1 - u_2)^2}{2} + E_2 - E_1 \right]. \qquad (2c)$$

Daraus ergeben sich nach kurzem Umrechnen die bekannten Beziehungen

$$u_1^2 = v_1^2 \cdot \frac{(p_2 - p_1)}{(v_1 - v_2)}, \tag{3a}$$

$$u_2^2 = v_2^2 \cdot \frac{(p_2 - p_1)}{(v_1 - v_2)}, \tag{3b}$$

$$E_2 - E_1 = \tfrac{1}{2}(v_1 - v_2) \cdot (p_1 + p_2). \tag{3c}$$

Die Arbeit nun, die vom Kolben während der Zeit t geleistet werden muß, um die Stoßwelle zu erzeugen, ergibt sich zu

$$L_{st} = p_2 \cdot (u_1 - u_2) \cdot t. \tag{4}$$

Sie wird von der Fläche $ABCD$ in Fig. 2 dargestellt.

Die zur adiabatischen Kompression auf gleichen Druck erforderliche Arbeit würde für die in der Zeit t von der Stoßwelle erfaßte Gasmenge vom Gewicht G

$$L_{ad} = G \cdot \frac{p_1 v_1}{k - 1} \left[\left(\frac{p_2}{p_1} \right)^{\frac{k-1}{k}} - 1 \right] \tag{5}$$

betragen (Fläche $AEFG$), wenn v jetzt das Volumen der Gewichtseinheit bedeutet.

Die Differenz beider dient zunächst zur Erzeugung der Geschwindigkeitsenergie

$$L_u = \frac{G}{2g}(u_1 - u_2)^2, \tag{6}$$

dann zur Erhöhung der Temperatur gegenüber der sich bei der adiabatischen Kompression ergebenden. Bezeichnen wir letztere mit T_2', erstere mit T_2, weiter die mittlere spezifische Wärme zwischen beiden mit $c_{v(2'-2)}$ und schließlich das mechanische Wärmeäquivalent mit A, so gilt die Beziehung

$$G \cdot c_{v(2'-2)} \cdot (T_2 - T_2') = A\,[L_{st} - L_{ad} - L_u]. \tag{7}$$

Nach Einsetzen und Umformen ergibt sich daraus für T_2

$$T_2 = T_2' + \frac{A}{c_{v(2'-2)}} \cdot \left[p_2 \cdot v_1 \frac{(u_1 - u_2)}{u_1} - \frac{p_1 v_1}{k - 1} \left\{ \left(\frac{p_2}{p_1} \right)^{\frac{k-1}{k}} - 1 \right\} - \frac{(u_1 - u_2)^2}{2g} \right]. \tag{8}$$

Wenn obige Betrachtungen richtig sind, so müssen sich aus Gleichung (8) dieselben Werte für T_2 ergeben, wie aus den Gleichungen (3).

Becker hat auf letzterem Wege die Werte für T_2 für eine Reihe Drucksteigerungsverhältnisse ermittelt und die Ergebnisse in der ZS. f.

Phys. 8, 337, 1922 veröffentlicht. Unter Zugrundelegen der gleichen Anfangsbedingungen und der angegebenen Werte für die spezifischen Wärmen habe ich die gleichen Berechnungen mit Hilfe der Gleichung (8) durchgeführt, und in der Tat zeigt sich vollständige Übereinstimmung

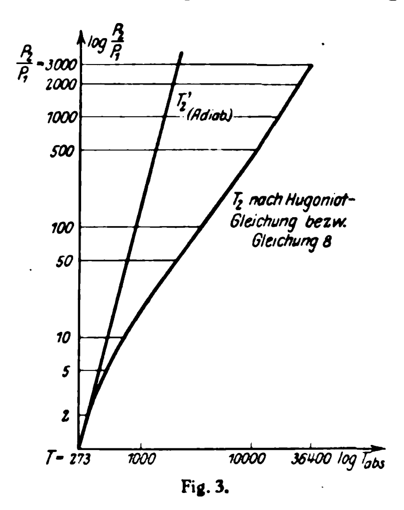


Fig. 3.

zwischen beiden — abgesehen von kleinen Differenzen, die sich aus der Rechnung ergeben (s. Tabelle 1 und Fig. 3).

Die angegebene Erklärung für die in Frage stehende Temperatursteigerung scheint somit gut begründet.

Tabelle 1.

Drucksteigerungsverhältnis $\frac{p_2}{p_1}$	T_2, ermittelt von Becker m. Hilfe der Gleichung (3)	T_2, ermittelt auf Grund von Gleichung (8)
2	336	334
5	482	479
10	705	693
50	2 260	2 210
100	3 860	3 780
500	12 200	12 100
1000	19 100	18 800
2000	29 000	28 700
3000	36 700	36 400

Zur Quantenmechanik des magnetischen Elektrons.

Von W. Pauli jr. in Hamburg.

(Eingegangen am 3. Mai 1927.)

Es wird gezeigt, wie man zu einer Formulierung der Quantenmechanik des magnetischen Elektrons nach der Schrödingerschen Methode der Eigenfunktionen ohne Verwendung zweideutiger Funktionen gelangen kann, indem man, gestützt auf die allgemeine Dirac-Jordansche Transformationstheorie, neben den Ortskoordinaten jedes Elektrons, um seinen rotatorischen Freiheitsgraden Rechnung zu tragen, die Komponente seines Eigenimpulsmomentes in einer festen Richtung als weitere unabhängige Veränderliche einführt. Im Gegensatz zur klassischen Mechanik kann diese Variable jedoch, ganz unabhängig von irgend einer speziellen Art der äußeren Kraftfelder, nur die Werte $+\frac{1}{2}\frac{h}{2\pi}$ und $-\frac{1}{2}\frac{h}{2\pi}$ annehmen. Das Hinzutreten der genannten neuen Variable bewirkt daher bei einem Elektron einfach ein Aufspalten der Eigenfunktion in zwei Ortsfunktionen ψ_α, ψ_β und allgemeiner bei N Elektronen in 2^N Funktionen, die als die „Wahrscheinlichkeitsamplituden" dafür zu betrachten sind, daß in einem bestimmten stationären Zustand des Systems nicht nur die Lagenkoordinaten der Elektronen in vorgegebenen infinitesimalen Intervallen liegen, sondern auch die Komponenten ihrer Eigenmomente in der festgewählten Richtung bei ψ_α zu $+\frac{1}{2}\frac{h}{2\pi}$, bei ψ_β zu $-\frac{1}{2}\frac{h}{2\pi}$ vorgegebene Werte haben. Es werden Methoden angegeben, um bei gegebener Hamiltonscher Funktion des Systems ebenso viele simultane Differentialgleichungen für die ψ-Funktionen aufzustellen, als ihre Anzahl beträgt (also 2 bzw. 2^N). Diese Gleichungen sind in ihren Folgerungen mit den Matrizengleichungen von Heisenberg und Jordan völlig äquivalent. Ferner wird im Fall mehrerer Elektronen diejenige Lösung der Differentialgleichungen, die der „Äquivalenzregel" genügt, im Anschluß an Heisenberg und Dirac durch ihre Symmetrieeigenschaften bei Vertauschung der Variablenwerte zweier Elektronen in einfacher Weise charakterisiert.

§ 1. Allgemeines über die Einordnung des Elektronenmagnetismus in die Schrödingersche Form der Quantenmechanik. Die zuerst von Goudsmit und Uhlenbeck zur Erklärung der Komplexstruktur der Spektren und ihrer anomalen Zeemaneffekte herangezogene Hypothese, gemäß welcher dem Elektron ein Eigenimpulsmoment von der Größe $\frac{1}{2}\frac{h}{2\pi}$ und ein magnetisches Moment von einem Magneton zukommt, ist durch Heisenberg und Jordan[1]) mit Hilfe der Methode der Matrizenrechnung in die Quantenmechanik eingegliedert und hierdurch quantitativ präzisiert worden. Während sonst die Matrizenmethode mathematisch völlig äquivalent ist der von Schrödinger entdeckten Methode der Eigenfunktionen in mehrdimensionalen Räumen,

[1]) ZS. f. Phys. 37, 263, 1926.

stößt man bei einem Versuch, auch die durch das Eigenmoment des Elektrons bedingten Kräfte und Drehmomente, die dieses in äußeren Feldern erfährt, nach einer entsprechenden Methode zu behandeln, auf eigentümliche formale Schwierigkeiten. Bei Einführung eines weiteren Freiheitsgrades, welcher der Orientierung des Eigenimpulses des Elektrons im Raum entspricht, äußert sich nämlich die empirisch feststehende Tatsache der zwei quantenmäßig möglichen Lagen dieses Momentes in einem äußeren Magnetfeld darin, daß man zunächst auf Eigenfunktionen geführt wird, die in dem betreffenden Drehwinkel, z. B. dem Azimut des Impulses um eine raumfeste Achse, mehrdeutig, und zwar zweideutig sind. Man hat daher vielfach vermutet, daß diese zwar formal mögliche Darstellung mittels zweideutiger Eigenfunktionen dem wahren physikalischen Sachverhalt nicht gerecht wird und hat die Lösung des Problems in einer anderen Richtung gesucht. So hat kürzlich Darwin[1]) versucht, die in der Annahme des Elektronenimpulses zusammengefaßten Tatsachen ohne Einführung einer den Kreiselfreiheitsgraden des Elektrons entsprechenden neuen Dimension des Konfigurationsraumes dadurch zu erfassen, daß er die Amplituden der de Broglieschen Wellen als gerichtete Größen, das heißt die Schrödingersche Eigenfunktion als vektoriell betrachtet. Bei einem Versuch, diesen auf den ersten Anblick scheinbar verheißungsvollen Weg konsequent zu Ende zu denken, ergeben sich jedoch Schwierigkeiten, die gerade wieder mit der Zahl 2 der Lagen des Elektrons in einem äußeren Feld zusammenhängen und von denen ich nicht glaube, daß sie sich überwinden lassen werden. Andererseits ist eine Darstellung des quantenmechanischen Verhaltens des magnetischen Elektrons nach der Methode der Eigenfunktionen namentlich im Falle eines Atoms mit mehreren Elektronen deshalb sehr erwünscht, weil die Auswahl der in der Natur allein realisierten, die „Äquivalenzregel" erfüllenden Lösung der quantenmechanischen Gleichungen aus allen nach der jetzigen Theorie möglichen Lösungen nach Heisenberg[2]) und Dirac[2]) am übersichtlichsten mit Hilfe der Symmetrieeigenschaften der Eigenfunktionen bei Vertauschen der zu zwei Elektronen gehörenden Variablenwerte erfolgt.

Wir wollen hier nun zeigen, daß durch eine geeignete Benutzung der von Jordan[3]) und Dirac[3]) aufgestellten Formulierung der Quanten-

[1]) Nature **119**, 282, 1927.

[2]) W. Heisenberg, ZS. f. Phys. **38**, 411, 1926; **39**, 499, 1926; **41**, 239, 1927. P. A. M. Dirac, Proc. Roy. Soc. **112**, 661, 1926.

[3]) P. Jordan, ZS. f. Phys. **40**, 809, 1927; Gött. Nachr. 1926, S. 161; P. A. M. Dirac, Proc. Roy. Soc. (A) **113**, 621, 1927; vgl. auch F. London, ZS. f. Phys. **40**, 193, 1926.

mechanik, welche allgemeine kanonische Transformationen der Schrödingerschen Funktionen ψ zu verwerten gestattet, eine quantenmechanische Darstellung des Verhaltens des magnetischen Elektrons nach der Methode der Eigenfunktionen in der Tat möglich ist, ohne daß mehrdeutige Funktionen herangezogen werden. Dies gelingt nämlich dadurch, daß man zu den Lagenkoordinaten q der Elektronenschwerpunkte die Komponenten des Eigenimpulses jedes Elektrons in einer festen Richtung (statt der zu diesen konjugierten Drehwinkel) als neue unabhängige Variable hinzufügt. Wie im folgenden § 2 zunächst im Spezialfall eines einzigen Elektrons ausgeführt wird, spaltet sich dann (bei Fehlen von Entartung) in jedem Quantenzustand die Eigenfunktion im allgemeinen in zwei Funktionen $\psi_\alpha(q_k)$ und $\psi_\beta(q_k)$, von denen die Quadrate der Absolutbeträge, mit $dq_1 \ldots dq_f$ multipliziert, die Wahrscheinlichkeit dafür angeben, daß in diesem Zustand nicht nur die q_k in dem vorzugebenden infinitesimalen Intervall $(q_k, q_k + dq_k)$ liegen, sondern außerdem noch die Komponente des Eigenimpulses in der fest gewählten Richtung den Wert $+\frac{1}{2}\frac{h}{2\pi}$ bzw. $-\frac{1}{2}\frac{h}{2\pi}$ annimmt. Es wird dann weiter gezeigt, wie durch Wahl geeigneter linearer Operatoren für die Komponenten s_x, s_y, s_z des Eigenmomentes nach einem vorzugebenden Koordinatenachsenkreuz für die Eigenfunktionen des magnetischen Elektrons in äußeren Kraftfeldern Differentialgleichungen aufgestellt werden können, die den Matrizengleichungen von Heisenberg und Jordan äquivalent sind. Für den Fall eines ruhenden Elektrons in einem äußeren Magnetfeld und für ein wasserstoffähnliches Atom wird dies in § 4 näher ausgeführt. Ferner wird untersucht, wie die Eigenfunktionen ψ_α, ψ_β sich bei Änderung der Koordinatenachsen transformieren (§ 3).

Die in der vorliegenden Arbeit angegebenen Differentialgleichungen der Eigenfunktionen des magnetischen Elektrons können nur als provisorisch und approximativ betrachtet werden, weil sie ebenso wie die Heisenberg-Jordansche Matrizenformulierung nicht relativistisch invariant geschrieben sind und im Wasserstoffatom nur in derjenigen Näherung gelten, in der das dynamische Verhalten des Eigenmomentes als säkulare Störung (in der klassischen Theorie: Mitteln über den Bahnumlauf) betrachtet werden kann. Insbesondere ist es also noch nicht möglich, die zu höheren Potenzen von $\alpha^2 Z^2$ proportionalen Korrektionen $\left(\alpha = \frac{2\pi e^2}{hc} = \text{Feinstrukturkonstante}\right)$ in der Größe der Wasserstoff-Feinstrukturaufspaltung quantenmechanisch zu berechnen, deren bei den

Röntgenspektren empirisch festgestellte Beträge durch die Sommerfeldsche Formel gut wiedergegeben werden. Die Schwierigkeiten, die der Lösung dieses Problems zurzeit noch entgegenstehen, werden in § 4 kurz diskutiert.

Obwohl also die hier mitgeteilte Formulierung der Quantenmechanik des magnetischen Elektrons in dieser Hinsicht noch gänzlich unbefriedigend ist, bietet sie andererseits den Vorteil, daß sie, wie in § 5 dargelegt wird, im Falle mehrerer Elektronen (im Gegensatz zur Darwinschen Formulierung) zu keinerlei neuen Schwierigkeiten Anlaß gibt und auch die nach Heisenberg zur Erfüllung der „Äquivalenzregel" notwendigen Symmetrieeigenschaften der Eigenfunktionen leicht zu formulieren erlaubt. Namentlich aus diesem Grunde schien mir bereits im gegenwärtigen Zeitpunkt eine Mitteilung der hier vorgeschlagenen Methode gerechtfertigt, und vielleicht kann man sogar hoffen, daß sie auch bei dem noch ungelösten Problem der Berechnung der Wasserstoff-Feinstruktur in höheren Näherungen sich als nützlich erweisen wird.

§ 2. Einführung der Komponente des Eigenmomentes des Elektrons in einer festen Richtung als unabhängige Variable in die Eigenfunktion. Definition der den Komponenten des Eigenmomentes entsprechenden Operatoren. In der klassischen Mechanik kann das dynamische Verhalten des Elektronenmomentes durch die folgenden Paare von kanonischen Variablen beschrieben werden: Der Betrag s des gesamten Eigenmomentes des Elektrons und der Drehwinkel χ um dessen Achse; zweitens die Komponente s_z dieses Momentes in einer festen Richtung z und das von der (xz)-Ebene aus gezählte Azimut φ des Momentvektors um die z-Achse. Da der Quotient s_z/s den Kosinus des Winkels zwischen diesem Vektor und der z-Achse angibt, sind dann dessen x- und y-Komponenten gegeben durch

$$s_x = \sqrt{s^2 - s_z^2}\cos\varphi, \quad s_y = \sqrt{s^2 - s_z^2}\sin\varphi.$$

Da der Drehwinkel χ stets zyklisch ist, in der Hamiltonschen Funktion also nicht auftritt, bleibt s konstant und kann als feste Zahl angesehen werden, so daß als eigentliches, das dynamische Verhalten des Elektronenmomentes bestimmendes kanonisches Variablenpaar nur (s_z, φ) verbleibt.

Bei Anwendung der ursprünglichen Schrödingerschen Methode hätte man also bei Vorhandensein eines einzigen Elektrons in jedem Quantenzustand (der bei Aufhebung der Entartung in äußeren Kraftfeldern durch einen bestimmten Energiewert E bereits eindeutig ge-

kennzeichnet ist) eine Eigenfunktion ψ, die außer von den drei Ortskoordinaten des Elektronenschwerpunktes (kurz mit q_k oder auch q bezeichnet) noch vom Winkel φ abhängt. Es gibt dann

$$|\psi_E(q, \varphi)|^2 \, dq_1 \, dq_2 \, dq_3 \, d\varphi$$

die Wahrscheinlichkeit an, daß in dem betreffenden Quantenzustand der Energie E sowohl die Ortskoordinaten in den Intervallen q_k, $q_k + dq_k$ als auch der Winkel φ in $(\varphi, \varphi + d\varphi)$ liegt. Wenn in irgend einer dynamischen Funktion die zu φ konjugierte Impulskoordinate s_z auftritt, so wäre sie dann zu ersetzen durch den Operator $\frac{h}{2\pi i}\frac{\partial}{\partial \varphi}$, angewandt auf die Eigenfunktion ψ, ebenso wie die zu q_k konjugierte Impulskomponente p_k der Translationsbewegung durch den Operator $\frac{h}{2\pi i}\frac{\partial}{\partial q_k}$ vertreten wird. Wie bekannt, hat jedoch der Umstand, daß die Zahl der quantenmäßig erlaubten Orientierungen des Elektronenmomentes 2 beträgt, zur Folge, daß die so definierte Funktion $\psi_E(q, \varphi)$ bei stetigem Fortschreiten von φ vom Wert 0 bis 2π nicht zu ihrem Ausgangswert zurückkehrt, sondern ihre Vorzeichen verändert.

Indessen kann man das Auftreten solcher Zweideutigkeiten, wie überhaupt die explizite Verwendung irgendwelcher Polarwinkel dadurch vermeiden, daß man an Stelle von φ die Impulskomponente s_z als unabhängige Variable in die Eigenfunktion einführt. Hierbei tritt in der Quantenmechanik noch ein besonderer vereinfachender Umstand auf: In der klassischen Mechanik wird im allgemeinen s_z, abgesehen von dem Sonderfall, wo s_z gerade ein Integral der Bewegungsgleichungen ist, bei bestimmter Energie eines Kontinuums von Werten fähig sein (z. B. wenn der Momentvektor um eine von der z-Achse verschiedene Richtung präzessiert). In der Quantenmechanik kann aber s_z, als zu einer Winkelkoordinate konjugiert, nur die charakteristischen Werte $+\frac{1}{2}\frac{h}{2\pi}$ und $-\frac{1}{2}\frac{h}{2\pi}$ annehmen; dies soll heißen, die Funktion $\psi_E(q_k, s_z)$ zerfällt in die beiden Funktionen

$$\psi_{\alpha, E}(q_k) \quad \text{und} \quad \psi_{\beta, E}(q_k),$$

die den Werten $s_z = +\frac{1}{2}\frac{h}{2\pi}$ und $s_z = -\frac{1}{2}\frac{h}{2\pi}$ entsprechen. Es gibt

$$|\psi_{\alpha, E}(q_k)|^2 \, dq_1 \, dq_2 \, dq_3$$

die Wahrscheinlichkeit dafür an, daß in dem betrachteten stationären Zustand gleichzeitig damit, daß q_k in $(q_k, q_k + d q_k)$ liegt, s_z den Wert $+ \frac{1}{2} \frac{h}{2\pi}$ hat, und

$$| \psi_{\beta, E}(q_k) |^2 \, d q_1 \, d q_2 \, d q_3$$

die Wahrscheinlichkeit dafür, daß bei gleichem Wert der q_k die Impulskomponente s_z den Wert $- \frac{1}{2} \frac{h}{2\pi}$ annimmt. Jeder Versuch, die Größe von s_z in einem bestimmten stationären Zustand zu messen, wird immer nur die beiden Werte $+ \frac{1}{2} \frac{h}{2\pi}$ und $- \frac{1}{2} \frac{h}{2\pi}$ ergeben, auch dann, wenn s_z kein Integral der Bewegungsgleichungen vorstellt. Dieser Sonderfall (z. B. starkes Magnetfeld in der z-Richtung) ist vielmehr dadurch ausgezeichnet, daß hier bei bestimmter Energie E stets nur eine der beiden Funktionen $\psi_{\alpha, E}$ oder $\psi_{\beta, E}$ von Null verschieden ist. Bei bestimmter Wahl des Koordinatensystems sind ψ_α und ψ_β in jedem stationären Zustand bei Normierung gemäß

$$\int (| \psi_\alpha |^2 + | \psi_\beta |^2) \, d q_1 \, d q_2 \, d q_3 = 1 \tag{1a}$$

bis auf einen gemeinsamen Phasenfaktor völlig bestimmt. Auch wird die Orthogonalitätsrelation gelten müssen

$$\int (\psi_{\alpha, n} \psi^*_{\alpha, m} + \psi_{\beta, n} \psi^*_{\beta, m}) \, d q_1 \, d q_2 \, d q_3 = 0, \text{ für } n \neq m. \tag{1b}$$

Hierin bezeichnen die Indizes n, m zwei voneinander verschiedene Quantenzustände und der beigefügte * (hier wie stets im folgenden) den konjugiert komplexen Wert[1]).

Um weiterhin die Differentialgleichungen aufstellen zu können, denen die Funktionen ψ_α, ψ_β bei gegebener Hamiltonscher Funktion genügen, könnte man so vorgehen, daß man diese als Funktion von (p_k, q_k) und (s_z, φ) ausdrückt und dann p_k durch den Operator $\frac{h}{2\pi i} \frac{\partial}{\partial q_k}$, φ durch den Operator $- \frac{h}{2\pi i} \frac{\partial}{\partial s_z}$ ersetzt. Der Gesamtoperator wäre dann auf $\psi(q_k, s_z)$ anzuwenden und schließlich hätte man zur Grenze überzugehen, wo ψ

[1]) Es sei an dieser Stelle nebenbei erwähnt, daß gemäß der Dirac-Jordanschen Transformationstheorie die früher erwähnte Funktion $\psi(q, \varphi)$ mit den Funktionen ψ_α, ψ_β gemäß den Formeln

$$\psi(q, \varphi) = \psi_\alpha(q) \, e^{\frac{i\varphi}{2}} + \psi_\beta(q) \, e^{-\frac{i\varphi}{2}}$$

zusammenhängt.

nur für $s_z = +\frac{1}{2}\frac{h}{2\pi}$ und $s_z = -\frac{1}{2}\frac{h}{2\pi}$ von Null verschieden ist.

Indessen wäre ein solches Verfahren unübersichtlich und wenig zweckmäßig. Die tatsächlich vorkommenden Hamilton-Funktionen enthalten zunächst immer die Drehimpulskomponenten s_x, s_y, s_z als Variable und es ist daher zweckmäßig, für diese direkt, ohne den Umweg über den Polarwinkel φ geeignete Operatoren einzuführen.

Diese Operatoren müssen (abgesehen von einem Vorzeichen, vgl. unten) denselben Vertauschungsrelationen genügen, wie die betreffenden Matrizen, nämlich

$$[\mathbf{s}\mathbf{s}] = -\frac{h}{2\pi i}\mathbf{s}; \quad \mathbf{s}^2 = \left(\frac{h}{2\pi}\right)^2 s(s+1) \text{ mit } s = {}^1/_2,$$

worin $\mathbf{s}$ eine Vektormatrix mit den Komponenten $\mathbf{s}_x$, $\mathbf{s}_y$, $\mathbf{s}_z$ bedeutet [1]). Messen wir $\mathbf{s}$ im folgenden der Einfachheit halber in der Einheit $\frac{1}{2}\frac{h}{2\pi}$ $\left(\text{d. h. man ersetze } \mathbf{s} \text{ durch } \frac{1}{2}\frac{h}{2\pi}\mathbf{s}\right)$ und schreiben die Vektorgleichungen in Komponenten aus, so erhalten wir

$$\left.\begin{aligned} \mathbf{s}_x\mathbf{s}_y - \mathbf{s}_y\mathbf{s}_x &= 2i\,\mathbf{s}_z, \cdots, \\ \mathbf{s}_x^2 + \mathbf{s}_y^2 + \mathbf{s}_z^2 &= 3, \end{aligned}\right\} \tag{2}$$

worin durch ... die Gleichungen angedeutet sind, die aus der angeschriebenen durch zyklische Vertauschung der Koordinaten hervorgehen [2]).

---

[1]) Vgl. W. Heisenberg und P. Jordan, l. c., Gl. (10). — Matrizen und Operatoren (oder „q-Zahlen") werden im folgenden stets durch Fettdruck gekennzeichnet.

[2]) Infolge des besonderen Umstandes, daß die Zahl der quantenmäßig erlaubten Lagen von $\mathbf{s}$ den Wert 2 hat (daß es sich also um zweizeilige Matrizen handelt), gelten außer (2) noch die weiteren verschärften Relationen

$$\left.\begin{aligned} \mathbf{s}_x\mathbf{s}_y &= -\mathbf{s}_y\mathbf{s}_x = i\,\mathbf{s}_z, \cdots, \\ \mathbf{s}_x^2 &= \mathbf{s}_y^2 = \mathbf{s}_z^2 = 1. \end{aligned}\right\} \tag{2a}$$

Man sieht dies am einfachsten ein, wenn man $\mathbf{s}_z$ als Diagonalmatrix wählt (die Relationen gelten aber allgemein). Bei mehrgliedrigen Matrizen, die (2) erfüllen (wobei der Wert 3 durch $r^2 - 1$ mit r = Zeilenzahl der Matrix zu ersetzen ist), würden dagegen $\mathbf{s}_x\mathbf{s}_y$ und $\mathbf{s}_x^2$ nicht verschwindende Matrixelemente an denjenigen Stellen haben, deren Zeilenindex sich vom Kolonnenindex um 2 unterscheidet (die also Übergängen der zu $\mathbf{s}_z$ gehörenden Quantenzahl um zwei Einheiten korrespondieren), so daß die Gleichungen (2a) nicht zu Recht bestehen könnten.

Auf das Bestehen der Relationen (2a) wurde ich von Herrn P. Jordan freundlichst hingewiesen, wofür ich ihm auch an dieser Stelle meinen Dank aus-

Es liegt nun nahe, für die Operatoren s_x, s_y, s_z, die den Relationen (2) genügen, den Ansatz von linearen Transformationen der ψ_α und ψ_β zu machen, und zwar ist der einfachst mögliche Ansatz der folgende:

$$\left.\begin{aligned} s_x(\psi_\alpha) &= \psi_\beta, & s_x(\psi_\beta) &= \psi_\alpha; \\ s_y(\psi_\alpha) &= -i\,\psi_\beta, & s_y(\psi_\beta) &= i\,\psi_\alpha; \\ s_z(\psi_\alpha) &= \psi_\alpha, & s_z(\psi_\beta) &= -\psi_\beta. \end{aligned}\right\} \tag{3}$$

Man kann diese Relationen auch in der symbolischen Matrizenform schreiben:

$$s_x(\psi) = \begin{pmatrix} 0, & 1 \\ 1, & 0 \end{pmatrix} \cdot \psi; \quad s_y(\psi) = \begin{pmatrix} 0, & -i \\ i, & 0 \end{pmatrix} \cdot \psi; \quad s_z(\psi) = \begin{pmatrix} 1, & 0 \\ 0, & -1 \end{pmatrix} \cdot \psi. \tag{3'}$$

Die Relationen (2) sind hierbei so zu verstehen, daß die Matrizen (3′) in (2) eingesetzt, bei Anwendung der gewöhnlichen Vorschrift zur Multiplikation der Matrizen[1]) diesen Relationen genügen. Die entsprechenden Operatoren genügen jedoch Gleichungen, die aus (2) durch Vertauschung der Reihenfolge aller Multiplikationen hervorgehen[2]). Die Rechtfertigung für diese Vorschrift wird sich uns aus dem allgemeinen Zusammenhang von Operator- und Matrixkalkül ergeben. Die letzte der Relationen (3) ist offenbar physikalisch notwendig, wenn ψ_α und ψ_β die Wahrscheinlichkeitsamplitude dafür bedeuten sollen, daß s_z $\left(\text{in der Einheit } \frac{1}{2}\frac{h}{2\pi} \text{ gemessen}\right)$ den Wert $+1$ oder -1 annimmt, weil der Operator s_z dann einfach Multiplikation der Eigenfunktion mit dem Zahlwert von s_z bedeuten muß. Daß die in der speziellen Wahl von s_x, s_y enthaltenen, über die Forderungen der Relationen (2) hinausgehen-

---

sprechen will. Er machte mich auch auf folgenden Zusammenhang mit der Quaternionentheorie aufmerksam. Schreibt man eine Quaternion Q in der Form

$$Q = k_1 A + k_2 B + k_3 C + D,$$

so genügen die „Einheiten" k_1, k_2, k_3 den Relationen

$$k_1 k_2 = -k_2 k_1 = k_3, \cdots,$$
$$k_1^2 = k_2^2 = k_3^2 = -1.$$

Diese sind mit den Relationen (2a) äquivalent, wenn man setzt

$$s_x = i k_1, \quad s_y = i k_2, \quad s_z = i k_3.$$

[1]) Vgl. Anm. 1, S. 612.

[2]) Die Notwendigkeit, an dieser Stelle zwischen Operatorrelation und Matrizenrelation zu unterscheiden, ergab sich mir erst nachträglich auf Grund einer brieflichen Mitteilung von Herrn C. G. Darwin betreffend den Vergleich der von ihm aufgestellten Gleichungen mit den meinen. (Siehe unten Anm. 2, S. 618.) Ich möchte auch an dieser Stelle Herrn Darwin für seine Anregung meinen besten Dank aussprechen.

den Normierungen keine Beschränkung der Allgemeinheit bedeuten, wird aus dem folgenden Paragraphen ersichtlich werden, wo das Verhalten der Funktionen ψ_α, ψ_β bei Verlagerung der Achsen des sie definierenden Koordinatensystems untersucht wird. [Vgl. unten S. 614, Gl. (3'').]

Ist nun irgend eine Hamiltonsche Funktion

$$H(p_k, q_k, s_x, s_y, s_z) = E$$

eines speziellen, ein magnetisches Elektron enthaltenden mechanischen Systems vorgegeben, so sind durch

$$\left.\begin{aligned} & H\left(\frac{h}{2\pi i}\frac{\partial}{\partial q_k}, q_k, \mathbf{s}_x, \mathbf{s}_y, \mathbf{s}_z\right)\psi_{E,\alpha} = E\psi_\alpha \\ \text{und} \quad & H\left(\frac{h}{2\pi i}\frac{\partial}{\partial q_k}, q_k, \mathbf{s}_x, \mathbf{s}_y, \mathbf{s}_z\right)\psi_{E,\beta} = E\psi_\beta, \end{aligned}\right\} \tag{4}$$

worin für $\mathbf{s}_x, \mathbf{s}_y, \mathbf{s}_z$ die Operatoren (3) einzusetzen sind, zwei simultane Differentialgleichungen für ψ_α und ψ_β gegeben, die zugleich die Eigenwerte E bestimmen.

Die Matrixkomponenten irgend einer Funktion $f(p, q, s_x, s_y, s_z)$, von der wir zunächst annehmen wollen, daß sie die Größen s_x, s_y, s_z entweder gar nicht oder nur linear enthält, sind definiert durch die simultanen Gleichungen

$$\mathbf{f}(\psi_{m\alpha}) = \sum_n f_{nm}\psi_{n\alpha}; \quad \mathbf{f}(\psi_{m\beta}) = \sum_n f_{nm}\psi_{n\beta}, \tag{5}$$

wenn unter $\mathbf{f}$ der Operator $f\left(\frac{h}{2\pi i}\frac{\partial}{\partial q}, q, \mathbf{s}_x, \mathbf{s}_y, \mathbf{s}_z\right)$ verstanden wird. Insbesondere gilt also

$$\mathbf{s}_x(\psi_{m\alpha}) = \psi_{m\beta} = \sum_n (s_x)_{nm}\psi_{n\alpha}; \quad \mathbf{s}_x(\psi_{m\beta}) = \psi_{m\alpha} = \sum_n (s_x)_{nm}\psi_{n\alpha} \tag{6}$$

und entsprechende Gleichungen für y und z. Daß auf der rechten Seite von (5) und (6) über den ersten Index der Matrix summiert wird, ist wesentlich, um zwischen der aufeinanderfolgenden Anwendung zweier Operatoren $\mathbf{f}$ und $\mathbf{g}$ und der Multiplikationsvorschrift der Matrizen Übereinstimmung herzustellen. Vermöge der Orthogonalitätsrelationen (1 a) und (1 b) folgt aus (6) leicht

$$f_{nm} = \int [\mathbf{f}(\psi_{m\alpha})\psi^*_{n\alpha} + \mathbf{f}(\psi_{m\beta})\psi^*_{n\beta}]\, dq_1\, dq_2\, dq_3 \ldots \tag{5'}$$

Insbesondere ist also

$$\left.\begin{aligned} (s_x)_{nm} &= \int [(\mathbf{s}_x\psi_{m\alpha})\psi^*_{n\alpha} + (\mathbf{s}_x\psi_{m\beta})\psi^*_{n\beta}]\, dq = \int (\psi_{m\beta}\psi^*_{n\alpha} + \psi_{m\alpha}\psi^*_{n\beta})\, dq, \\ (s_y)_{nm} &= \int [(\mathbf{s}_y\psi_{m\alpha})\psi^*_{n\alpha} + (\mathbf{s}_y\psi_{m\beta})\psi^*_{n\beta}]\, dq = \int i(-\psi_{m\beta}\psi^*_{n\alpha} + \psi_{m\alpha}\psi^*_{n\beta})\, dq, \\ (s_z)_{nm} &= \int [(\mathbf{s}_z\psi_{m\alpha})\psi^*_{n\alpha} + (\mathbf{s}_z\psi_{m\beta})\psi^*_{n\beta}]\, dq = \int (\psi_{m\alpha}\psi^*_{n\alpha} - \psi_{m\beta}\psi^*_{n\beta})\, dq. \end{aligned}\right\} \tag{6'}$$

Faßt man die allgemeine Eigenfunktion

$$\psi_\alpha = \sum c_n \psi_{n\alpha}, \quad \psi_\beta = \sum c_n \psi_{n\beta}$$

mit unbestimmten Faktoren c_n ins Auge, so spielen also die Ausdrücke

$$\left.\begin{aligned} d_x &= \psi_\beta \psi_\alpha^* + \psi_\alpha \psi_\beta^*, \\ d_y &= -i(\psi_\beta \psi_\alpha^* - \psi_\alpha \psi_\beta^*), \\ d_z &= (\psi_\alpha \psi_\alpha^* - \psi_\beta \psi_\beta^*) \end{aligned}\right\} \tag{6''}$$

formal die Rolle von Volumdichten des Eigenmomentes des Elektrons.

Wir haben nun noch den Nachweis zu erbringen, daß die gemäß (6') berechneten Matrizen allgemein den Relationen (2) von Heisenberg und Jordan genügen. Wenn wir mit i und k irgendwelche der Indizes x, y, z bezeichnen, bilden wir also

$$(s_i s_k)_{nm} = \sum_l (s_i)_{nl} (s_k)_{lm}.$$

Setzen wir hierin für $(s_k)_{lm}$ seinen aus (6') folgenden Wert ein, so ergibt sich

$$(s_i s_k)_{nm} = \int \left\{ \left[\sum_l (s_i)_{nl} \psi_{l\alpha}^* \right] \mathbf{s}_k(\psi_{m\alpha}) + \sum_l \left[(s_i)_{nl} \psi_{l\beta}^* \right] \mathbf{s}_k(\psi_{m\beta}) \right\} dq.$$

Nun ist $(s_i)_{nl} = (s_i)_{ln}^*$, da die Matrizen $\mathbf{s}_i$ (wie man auf Grund von (6') übrigens leicht bestätigt) hermitisch sind, also gilt gemäß (6)

$$\sum_l (s_i)_{nl} \psi_{l\alpha}^* = \sum (s_i)_{ln}^* \psi_{l\alpha}^* = [\mathbf{s}_i(\psi_{n\alpha})]^*,$$

und ebenso

$$\sum_l (s_i)_{nl} \psi_{l\beta}^* = [\mathbf{s}_i(\psi_{n\beta})]^*.$$

Das Endresultat ist also

$$(s_i s_k)_{nm} = \int \left\{ [\mathbf{s}_i(\psi_{n\alpha})]^* \mathbf{s}_k(\psi_{m\alpha}) + [\mathbf{s}_i(\psi_{n\beta})]^* \mathbf{s}_k(\psi_{m\beta}) \right\} dq.$$

Auf Grund dieser Relation bestätigt man durch Einsetzen der Operatoren (3) durch Vergleichen mit (6') leicht alle Relationen (2), wenn diese als Matrizenrelationen aufgefaßt werden. Z. B. ergibt sich für $i = x$, $k = y$

$$(s_x s_y - s_y s_x)_{nm} = 2i \int (-\psi_{n\beta}^* \psi_{m\beta} + \psi_{n\alpha}^* \psi_{m\alpha}) = 2i(s_z)_{nm}$$

gemäß (6'). Ebenso verifiziert man die übrigen Relationen (2). Damit ist zugleich die Wahl der Operatoren (3) gerechtfertigt.

Beispiele für Gleichungen der Form (4) werden in § 4 gegeben werden.

§ 3. Verhalten der Funktionen ψ_α, ψ_β bei Drehungen des Koordinatensystems. In der Theorie von Dirac-Jordan wird allgemein die Frage beantwortet, wie bei Übergang von einem System kanonischer Variablen (p, q) zu einem neuen System P, Q sich die Eigen

funktionen ψ transformieren. Ist $\boldsymbol{S}$ ein Operator, der die Operatoren $\boldsymbol{q}$ (Multiplikation mit q) und $\boldsymbol{p} = \frac{h}{2\pi i}\frac{\partial}{\partial q}$ gemäß

$$\boldsymbol{P} = \boldsymbol{S}\boldsymbol{p}\boldsymbol{S}^{-1}, \quad \boldsymbol{Q} = \boldsymbol{S}\boldsymbol{q}\boldsymbol{S}^{-1} \tag{7}$$

in die den neuen Variablen entsprechenden Operatoren $\boldsymbol{P}$, $\boldsymbol{Q}$ überführt, so erhält man die zu Q gehörige Eigenfunktion $\psi_E(Q)$ aus der zu q gehörigen Eigenfunktion $\psi_E(q)$ einfach durch Anwendung des Operators $\boldsymbol{S}$:

$$\psi_E(Q) = \boldsymbol{S}[\psi_E(Q)]. \tag{8}$$

Es stellt dann

$$|\psi_E(Q)|^2 \, d\,Q$$

wieder die Wahrscheinlichkeit dafür dar, daß bei bestimmter Energie E und beliebigem Wert von P die Variable Q zwischen Q und $Q + d\,Q$ liegt[1]).

In unserem Falle werden wir allerdings nicht mit den kanonischen Veränderlichen (s_z, φ) selbst rechnen, sondern mit den Komponenten s_x, s_y, s_z des Eigenmomentes, für welche die Vertauschungsrelationen die nicht kanonische Form (2) haben. Wir werden sodann die Frage zu beantworten haben, wie aus den gegebenen Eigenfunktionen ψ_α, ψ_β und Operatoren $\boldsymbol{s}_x$, $\boldsymbol{s}_y$, $\boldsymbol{s}_z$ in bezug auf ein bestimmtes Achsenkreuz (x, y, z) die Eigenfunktionen ψ'_α, ψ'_β und Operatoren $\boldsymbol{s}_{x'}$, $\boldsymbol{s}_{y'}$, $\boldsymbol{s}_{z'}$ in bezug auf ein neues Achsenkreuz (x', y', z') berechnet werden können. Die Quadrate der Absolutbeträge der neuen ψ'_α, ψ'_β bestimmen dann die Wahrscheinlichkeiten dafür, daß (bei gewissen Werten der Ortskoordinaten q des Elektrons) bei beliebigem Wert des Winkels φ' um die z'-Achse der Impuls $s_{z'}$ $\left(\text{in der Einheit } \frac{1}{2}\frac{h}{2\pi} \text{ gemessen}\right)$ die Werte $+1$ bzw. -1 hat.

Nun ist es für die Operatorgleichung (7) nicht wesentlich, daß die Vertauschungsrelationen zwischen $\boldsymbol{p}$ und $\boldsymbol{q}$ sowie zwischen $\boldsymbol{P}$ und $\boldsymbol{Q}$ gerade die kanonische Form haben. Es kommt vielmehr nur darauf an, daß die Vertauschungsrelationen bei der Transformation ihre Form be-

[1]) Daß wir gerade die Energie E als festen Parameter wählen, ist nur ein Sonderfall der von Dirac und Jordan betrachteten Transformationen. Diese Verfasser untersuchten auch noch näher den Zusammenhang zwischen zwei verschiedenen Darstellungen des Operators S: 1. der Differentialdarstellung, bei der $\boldsymbol{S} = \boldsymbol{S}\left(\frac{h}{2\pi i}\frac{\partial}{\partial x}, x\right)$ aus den Operatoren der Differentiation nach einer Variablen x und Multiplikation mit x zusammengesetzt gedacht wird, und 2. der Integraldarstellung von S, bei der gesetzt wird

$$\boldsymbol{S}[f(q)] = \int S(x, q)\, f(x)\, d\,x,$$

worin $S(x, q)$ eine gewöhnliche Funktion ist.



wahren, d. h. daß sie richtig bleiben, wenn man einfach an Stelle der alten Variablen die neuen schreibt. In unserem Falle ist es nun in der Tat bekannt, daß die Relationen (2) bei orthogonalen Koordinatentransformationen unverändert bestehen bleiben, so daß auch für die gestrichenen Größen gilt:

$$\left.\begin{aligned} s_{x'} s_{y'} - s_{y'} s_{x'} &= 2 i s_{z'}, \ldots, \\ s_{x'}^2 + s_{y'}^2 + s_{z'}^2 &= 3. \end{aligned}\right\} \qquad (2')$$

Also wird es erlaubt sein, zu setzen

$$s_{x'} = S s_x S^{-1}, \quad s_{y'} = S s_y S^{-1}, \quad s_{z'} = S s_z S^{-1}. \qquad (9)$$

Die bequemste formale Darstellung der Operatoren, die wir immer auf das Eigenfunktionpaar ψ_α, ψ_β anzuwenden haben werden, ist die Matrixdarstellung, die schon oben in (3') benutzt wurde. Führt der Operator S das Paar $(\psi_\alpha, \psi_\beta)$ über in $(S_{11}\psi_\alpha + S_{12}\psi_\beta,\ S_{21}\psi_\alpha + S_{22}\psi_\beta)$, worin S_{11}, S_{12}, S_{21}, S_{22} gewöhnliche Zahlkoeffizienten sind, so schreiben wir S als Matrix

$$S = \begin{pmatrix} S_{11}, & S_{12} \\ S_{21}, & S_{22} \end{pmatrix}.$$

Damit die Relationen (1 a) und (1 b) auch für das neue Paar $(S\psi_\alpha, S\psi_\beta)$ gelten, muß S der bekannten Orthogonalitätsrelation

$$S\bar{S}^* = 1 \qquad (10)$$

genügen, worin der * Übergang zu konjugiert komplexem Wert und das Überstreichen Vertauschen von Zeilen und Kolonnen in der Matrix bedeutet. Also ausgeschrieben [1])

$$\begin{pmatrix} S_{11}, & S_{12} \\ S_{21}, & S_{22} \end{pmatrix}\begin{pmatrix} S_{11}^*, & S_{21}^* \\ S_{12}^*, & S_{22}^* \end{pmatrix} \equiv \begin{pmatrix} S_{11}S_{11}^* + S_{12}S_{12}^*, & S_{11}S_{21}^* + S_{12}S_{22}^* \\ S_{21}S_{11}^* + S_{22}S_{12}^*, & S_{21}S_{21}^* + S_{22}S_{22}^* \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} 1, & 0 \\ 0, & 1 \end{pmatrix}. \qquad (10')$$

Andererseits folgt aus der Definition der Komponenten des Eigenmomentes, daß sich die ihnen entsprechenden Operatoren genau so transformieren müssen wie die Koordinaten, also bei Einführung der Eulerschen Winkel Θ, Φ, Ψ gemäß den Formeln [2])

$$\left.\begin{aligned} s_x &= (\cos\Phi\cos\Psi - \sin\Phi\sin\Psi\cos\Theta)\, s_{x'} \\ &\quad + (-\sin\Phi\cos\Psi - \cos\Phi\sin\Psi\cos\Theta)\, s_{y'} + \sin\Psi\sin\Theta\, s_{z'}, \\ s_y &= (\cos\Phi\sin\Psi + \sin\Phi\cos\Psi\cos\Theta)\, s_{x'} \\ &\quad + (-\sin\Phi\sin\Psi + \cos\Phi\cos\Psi\cos\Theta)\, s_y' - \cos\Psi\sin\Theta\, s_{z'}, \\ s_z &= \sin\Phi\sin\Theta\, s_{x'} + \cos\Phi\sin\Theta\, s_{y'} + \cos\Theta\, s_{z'}. \end{aligned}\right\} \qquad (11)$$

---

[1]) Wir erinnern daran, daß man das an der Stelle (n, m) stehende Element im Produkt zweier Matrizen durch gliedweises Multiplizieren der n-ten Zeile der ersten Matrix mit der m-ten Kolonne der zweiten Matrix erhält.

[2]) Vgl. für das Folgende A. Sommerfeld und F. Klein, Theorie des Kreisels, I, § 2 bis 4, insbesondere die Definition der Parameter α, β, γ, δ. Auf deren Bedeutung für unser Problem hat mich Herr P. Jordan aufmerksam gemacht.

Unser Ziel wird es nun sein, die Matrix $\boldsymbol{S}$ so zu bestimmen, daß (9) und (11) übereinstimmen. Gelingt uns dies, dann ist unsere Frage nach der Transformation der $(\psi_\alpha, \psi_\beta)$ bei Drehungen des Koordinatensystems durch die Gleichungen

$$(\psi'_\alpha, \psi'_\beta) = \boldsymbol{S}(\psi_\alpha, \psi_\beta) \tag{12}$$

oder

$$\left.\begin{aligned} \psi'_\alpha &= S_{11}\psi_\alpha + S_{12}\psi_\beta, \\ \psi'_\beta &= S_{21}\psi_\alpha + S_{22}\psi_\beta \end{aligned}\right\} \tag{12a}$$

beantwortet.

Um nun (9) und (11) miteinander in Übereinstimmung zu bringen, ist es zweckmäßig, wie in der Kreiseltheorie üblich, die folgenden Bezeichnungen einzuführen:

$$\left.\begin{aligned} \xi &= s_x + i s_y, \quad \eta = -s_x + i s_y, \quad \zeta = -s_z, \\ \xi' &= s_{x'} + i s_{y'}, \quad \eta' = -s_{x'} + i s_{y'}, \quad \zeta' = -s_{z'}, \end{aligned}\right\} \tag{13}$$

$$\left.\begin{aligned} \alpha &= \cos\frac{\Theta}{2}\, e^{i\frac{\Phi+\Psi}{2}}, \quad \beta = i\sin\frac{\Theta}{2}\, e^{i\frac{-\Phi+\Psi}{2}}, \\ \gamma &= i\sin\frac{\Theta}{2}\, e^{i\frac{\Phi-\Psi}{2}}, \quad \delta = \cos\frac{\Theta}{2}\, e^{i\frac{-\Phi-\Psi}{2}}. \end{aligned}\right\} \tag{14}$$

Die Größen α, β, γ, δ sind die Cayley-Kleinschen Drehungsparameter; zwischen ihnen bestehen die Relationen

$$\delta = \alpha^*, \quad \gamma = -\beta^*, \quad \alpha\delta - \beta\gamma = 1. \tag{14'}$$

Es ist dann (11) äquivalent mit [1])

$$\left.\begin{aligned} \xi &= \alpha^2\xi' + \beta^2\eta' + 2\alpha\beta\zeta', \\ \eta &= \gamma^2\xi' + \delta^2\eta' + 2\gamma\delta\zeta', \\ \zeta &= \alpha\gamma\xi' + \beta\delta\eta' + (\alpha\delta + \beta\gamma)\zeta', \end{aligned}\right\} \tag{11'}$$

(9) äquivalent mit

$$\xi = \boldsymbol{S}^{-1}\xi'\boldsymbol{S}, \quad \eta = \boldsymbol{S}^{-1}\eta'\boldsymbol{S}, \quad \zeta = \boldsymbol{S}^{-1}\zeta'\boldsymbol{S}. \tag{9'}$$

Wir behaupten nun, daß wir, um (9') mit (11') in Übereinstimmung zu bringen, einfach die Matrix $\boldsymbol{S}$ mit der Matrix $\begin{pmatrix}\alpha^*, & \beta^* \\ \gamma^*, & \delta^*\end{pmatrix}$ der konjugierten Werte der Cayley-Kleinschen Parameter identifizieren können:

$$\boldsymbol{S} = \begin{pmatrix}\alpha^*, & \beta^* \\ \gamma^*, & \delta^*\end{pmatrix} \text{ oder } S_{11} = \alpha^*,\ S_{12} = \beta^*,\ S_{21} = \gamma^*,\ S_{22} = \delta^*. \tag{15}$$

Dies ist zunächst erlaubt, weil die Relation (10) vermöge (14') gerade erfüllt ist:

$$\begin{pmatrix}\alpha^*, & \beta^* \\ \gamma^*, & \delta^*\end{pmatrix}\begin{pmatrix}\alpha & \gamma \\ \beta & \delta\end{pmatrix} = \begin{pmatrix}\delta, & -\gamma \\ -\beta, & \alpha\end{pmatrix}\begin{pmatrix}\alpha, & \gamma \\ \beta, & \delta\end{pmatrix} = \begin{pmatrix}1, & 0 \\ 0, & 1\end{pmatrix}.$$

[1]) Theorie des Kreisels, Gleichung (9), S. 21.

Setzen wir ferner in (9′) und (11′) für ξ', η', ζ' die aus (3′) gemäß (13) folgenden Matrizen

$$\xi' = \begin{pmatrix} 0, & 1 \\ 1, & 0 \end{pmatrix} + i \begin{pmatrix} 0, & -i \\ i, & 0 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} 0, & 2 \\ 0, & 0 \end{pmatrix},$$

$$\eta' = -\begin{pmatrix} 0, & 1 \\ 1, & 0 \end{pmatrix} + i \begin{pmatrix} 0, & -i \\ i, & 0 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} 0, & 0 \\ -2, & 0 \end{pmatrix}$$

und

$$\zeta' = \begin{pmatrix} -1, & 0 \\ 0, & 1 \end{pmatrix}$$

ein, so erhalten wir aus beiden Gleichungen übereinstimmend:

$$\xi = \begin{pmatrix} -2\alpha\beta, & 2\alpha^2 \\ -2\beta^2, & 2\alpha\beta \end{pmatrix}, \quad \eta = \begin{pmatrix} -2\gamma\delta, & 2\gamma^2 \\ -2\delta^2, & 2\gamma\delta \end{pmatrix},$$

$$\zeta = \begin{pmatrix} -\alpha\delta - \beta\gamma, & 2\alpha\gamma \\ -2\beta\delta, & \alpha\delta + \beta\gamma \end{pmatrix}.$$

Hiermit ist der gewünschte Nachweis erbracht.

Wir haben nur noch einige ergänzende Bemerkungen hinzuzufügen. Die eine betrifft den Spezialfall einer Drehung des Koordinatensystems um die z-Achse, so daß $\Theta = 0$, $\beta = \gamma = 0$ und mit $\Phi + \Psi = \omega$, $\alpha = e^{\frac{i\omega}{2}}$, $\delta = e^{-\frac{i\omega}{2}}$ wird. Man erhält in diesem Falle

$$s_x = \begin{pmatrix} 0, & e^{+i\omega} \\ e^{-i\omega}, & 0 \end{pmatrix}, \quad s_y = \begin{pmatrix} 0, & +i\,e^{+i\omega} \\ -i\,e^{-i\omega}, & 0 \end{pmatrix}, \quad s_z = \begin{pmatrix} 1, & 0 \\ 0, & -1 \end{pmatrix}. \qquad (3'')$$

Dies sind zugleich, wie leicht nachzurechnen ist, die allgemeinsten Matrizen (bzw. linearen Transformationen der ψ_α, ψ_β), die hermitisch sind, die Vertauschungsrelationen (2) erfüllen und bei denen außerdem noch s_z seine Normalform $\begin{pmatrix} 1, & 0 \\ 0, & -1 \end{pmatrix}$ hat. Man sieht hieraus, daß die Funktionen (ψ_α, ψ_β) durch Angabe der z-Richtung allein noch nicht eindeutig bestimmt sind (Willkür der Phase ω), sondern erst, wenn das ganze (x, y, z)-Achsenkreuz vorgegeben ist. Schon aus diesem Grunde scheint es kaum möglich, dem magnetischen Elektron gerichtete (vektorielle) Eigenfunktionen zuzuordnen.

Die zweite Bemerkung bezieht sich auf die Frage nach den allgemeinsten (hermitischen) linearen Transformationen der (ψ_α, ψ_β), die den Relationen (2) genügen. Es ist leicht zu sehen, daß diese allgemeinsten s_x, s_y, s_z stets durch eine Transformation der Form (9) [worin S die Relation (10) erfüllt] auf die Normalform (3′) gebracht werden können. Wir wollen hier den Beweisgang nur kurz andeuten. Zunächst zeigt man, daß das allgemeinste (10) befriedigende S stets in der Form (14),

(15) durch Winkel Θ, Φ, Ψ ausgedrückt werden kann. Sodann kann jedenfalls zunächst $\mathbf{s}_z$ durch eine Transformation (9) in eine Diagonalmatrix verwandelt werden. Aus den Relationen (2) folgt dann bereits, daß $\mathbf{s}_z$ die gewünschte Normalform hat. Sodann muß nur noch durch eine geeignete Drehung um die z-Achse die Phase ω in den $\mathbf{s}_x$, $\mathbf{s}_y$ zu Null gemacht werden.

Zusammenfassend können wir sagen, daß trotz Auszeichnung eines bestimmten Koordinatensystems durch die Wahl (3) der Operatoren $\mathbf{s}_x$, $\mathbf{s}_y$, $\mathbf{s}_z$ infolge der Invarianz der quantenmechanischen Gleichungen gegenüber Substitutionen der Form (9) und infolge des geschilderten Verhaltens der $(\psi_\alpha, \psi_\beta)$ bei Drehungen des auszeichnenden Achsenkreuzes die Unabhängigkeit aller endgültigen Resultate von einer speziellen Wahl des Achsenkreuzes garantiert ist.

§ 4. **Differentialgleichungen der Eigenfunktionen eines magnetischen Elektrons in speziellen Kraftfeldern.** a) **Ruhendes Elektron im homogenen Magnetfeld.** Bereits in Gleichung (3), (4) wurde angegeben, wie bei gegebener Hamiltonscher Funktion H die Differentialgleichungen für das Eigenfunktionenpaar $(\psi_\alpha, \psi_\beta)$ des magnetischen Elektrons aufgestellt werden können. Betrachten wir zunächst den Fall des ruhenden Elektrons in einem homogenen Magnetfeld, dessen Feldstärke die Komponenten H_x, H_y, H_z besitzen möge. Da das Elektron ruht, hängen hier die Eigenfunktionen von den Ortskoordinaten des Elektrons nicht ab. Bezeichnet e und m_0 Ladung und Masse des Elektrons,

$$\mu_0 = \frac{e h}{4 \pi m_0 c}$$

die Größe des Bohrschen Magnetons, so lautet die Hamiltonfunktion hier

$$H = \mu_0 (H_x s_x + H_y s_y + H_z s_z),$$

wenn wir die konstante Translationsenergie fortlassen und $s_x, \ldots$ wieder in der Einheit $\frac{1}{2} \frac{h}{2\pi}$ gemessen werden. Ersetzt man s_x, s_y, s_z durch die Operatoren (3) (während natürlich μ_0, H_x, H_y, H_z gewöhnliche Zahlen bleiben), so ergibt sich für $(\psi_\alpha, \psi_\beta)$ das Gleichungssystem

$$\left.\begin{aligned} \mu_0 [(H_x - i H_y)\psi_\beta + H_z \psi_\alpha] &= E \psi_\alpha, \\ \mu_0 [(H_x + i H_y)\psi_\alpha - H_z \psi_\beta] &= E \psi_\beta. \end{aligned}\right\} \quad (16)$$

Wir haben absichtlich nicht von vornherein die Richtung des Magnetfeldes mit der [durch die Wahl der Operatoren (3) ausgezeichneten] z-Achse zusammenfallen lassen, um die physikalische Bedeutung unserer

Größen ψ_α, ψ_β und ihre im vorigen Paragraphen abgeleiteten Transformationseigenschaften an einem Beispiel erläutern zu können.

Aus (16) folgen zunächst die Eigenwerte E mittels der Determinantenbedingung

$$\begin{vmatrix} \mu_0 H_z - E, & \mu_0 (H_x - i H_y), \\ \mu_0 (H_x + i H_y), & -(\mu_0 H_z + E) \end{vmatrix} = 0$$

oder

$$-(\mu_0^2 H_z^2 - E^2) - \mu_0^2 (H_x^2 + H_y^2) = 0$$

zu

$$E = \pm \mu_0 \sqrt{H_x^2 + H_y^2 + H_z^2} = \pm \mu_0 |H|,$$

wie es für diesen Fall von vornherein zu fordern ist. Ferner folgt aus (16), wenn man den Winkel zwischen der Feldrichtung und der z-Achse mit Θ bezeichnet und $(\psi_\alpha, \psi_\beta)$ gemäß $|\psi_\alpha|^2 + |\psi_\beta|^2 = 1$ normiert, für $E = +\mu_0 |H|$:

$$|\psi_\alpha|^2 = \frac{\sin^2 \Theta}{\sin^2 \Theta + (1 - \cos \Theta)^2} = \frac{\sin^2 \Theta}{2(1 - \cos \Theta)} = \cos^2 \frac{\Theta}{2},$$

$$|\psi_\beta|^2 = \frac{(1 - \cos \Theta)^2}{2(1 - \cos \Theta)} = \sin^2 \frac{\Theta}{2},$$

analog für $E = -\mu_0 |H|$:

$$|\psi_\alpha|^2 = \sin^2 \frac{\Theta}{2}, \quad |\psi_\beta|^2 = \cos^2 \frac{\Theta}{2}.$$

Dieses Ergebnis ist auch im Einklang mit den Transformationseigenschaften (12), (14), (15) von $(\psi_\alpha, \psi_\beta)$. Es kann z. B. folgendermaßen physikalisch gedeutet werden: Es habe ursprünglich das äußere Magnetfeld die durch H_x, H_y, H_z angegebene Richtung und es seien nur parallel zum Felde gerichtete Elektronen vorhanden, jedoch keine antiparallelen; dann drehe man das Feld plötzlich in die z-Richtung. Man wird sodann finden, daß der Bruchteil $\cos^2 \frac{\Theta}{2}$ aller Elektronen parallel zur z-Achse gerichtete Momente, der Bruchteil $\sin^2 \frac{\Theta}{2}$ antiparallel zur z-Achse gerichtete Momente haben wird; und umgekehrt, wenn ursprünglich nur antiparallel zur Feldrichtung orientierte Elektronen vorhanden waren.

b) Ein magnetisches Elektron im Coulombschen Felde (wasserstoffähnliches Atom). Wenn wir nun dazu übergehen, die Gleichungen für das Eigenfunktionenpaar ψ_α, ψ_β des magnetischen Elektrons im Kernatom aufzustellen, wollen wir uns hier konsequent auf den Standpunkt stellen, bei dem die höheren Relativitäts- und magnetischen Korrektionen vernachlässigt und die von der Relativitätstheorie

und dem Eigenmoment des Elektrons herrührenden Glieder als Störungsfunktion aufgefaßt werden. Analog wie in dem vorigen Beispiel nehmen wir sogleich ein äußeres homogenes Magnetfeld mit den Komponenten H_x, H_y, H_z als vorhanden an, um die Theorie des anomalen Zeemaneffekts mit zu umfassen. Wir betonen noch ausdrücklich, daß die hier aufgestellten Gleichungen mit den von Heisenberg und Jordan[1]) angegebenen Matrizengleichungen mathematisch und physikalisch völlig äquivalent sind. Von diesen Verfassern übernehmen wir auch die Form der Hamiltonschen Funktion.

Zunächst hat man die Hamiltonsche Funktion des ungestörten Kernatoms mit einem Elektron:

$$H_0 = \frac{1}{2m_0}(p_x^2 + p_y^2 + p_z^2) - \frac{Z e^2}{r}$$

(p_x, p_y, p_z = Translationsimpuls, Z = Kernladungszahl) oder als Operator geschrieben:

$$\boldsymbol{H}_0(\psi) = -\frac{1}{2m_0}\frac{h^2}{4\pi^2}\Delta\psi - \frac{Ze^2}{r}\psi, \tag{17}$$

worin wie üblich $\Delta = \frac{\partial^2}{\partial x^2} + \frac{\partial^2}{\partial y^2} + \frac{\partial^2}{\partial z^2}$ gesetzt ist. Sodann kommen die Terme, die schon bei einem Elektron ohne Eigenmoment infolge Wirkung des äußeren Magnetfeldes und infolge der Relativitätskorrektion hinzutreten:

$$H_1 = -\frac{1}{2m_0c^2}\left(E_0^2 + 2E_0Ze^2\frac{1}{r} + Z^2e^4\frac{1}{r^2}\right) + \frac{e}{2m_0c}(\mathfrak{H}[\mathfrak{r}\mathfrak{p}]),$$

worin E_0 den ungestörten Eigenwert, $\mathfrak{H}$ den Vektor des äußeren Magnetfeldes, $\mathfrak{p}$ den des Translationsimpulses und $\mathfrak{r}$ den vom Kern zum Elektron führenden Radiusvektor bedeutet.

Als Operator geschrieben gibt dies:

$$\boldsymbol{H}_1(\psi) = -\frac{1}{2m_0c^2}\left(E_0^2 + 2E_0Ze^2\frac{1}{r} + Z^2e^4\frac{1}{r^2}\right)\psi - i\mu_0(\mathfrak{H}[\mathfrak{r}\operatorname{grad}\psi]). \tag{18}$$

Die Operatoren $\boldsymbol{H}_0$ und $\boldsymbol{H}_1$ gelten in gleicher Weise für ψ_α und ψ_β, sie verändern den Index α oder β nicht. Es kommen nun noch die für das Eigenmoment des Elektrons charakteristischen Terme hinzu, die erstens den bereits im vorigen Beispiel angeschriebenen Wechselwirkungsgliedern des Eigenmomentes mit dem äußeren Magnetfeld und zweitens den gemäß der Relativitätstheorie daraus folgenden Wechselwirkungsgliedern eines

[1]) ZS. f. Phys., l. c., vgl. insbesondere Gleichung (2), (3), (4) dieser Arbeit.

bewegten Elektrons mit Eigenmoment mit dem Coulombschen elektrischen Felde entsprechen. Letztere übernehmen wir hier ohne neue Begründung von Thomas[1]) und Frenkel[1]), insbesondere was den Faktor $^1/_2$ betrifft. Beide Terme zusammen geben, gleich als Operator geschrieben:

$$\boldsymbol{H}_2(\psi) = \frac{1}{4}\,\frac{h^2}{4\pi^2}\,\frac{Ze^2}{m_0^2 c^2}\,\frac{1}{r^3}\,\frac{1}{i}\,(\boldsymbol{k}_x \boldsymbol{s}_x + \boldsymbol{k}_y \boldsymbol{s}_y + \boldsymbol{k}_z \boldsymbol{s}_z)(\psi) + \mu_0 (H_x \boldsymbol{s}_x + H_y \boldsymbol{s}_y + H_z \boldsymbol{s}_z)(\psi), \tag{19}$$

worin $\boldsymbol{k}_x$, $\boldsymbol{k}_y$, $\boldsymbol{k}_z$ als Abkürzung für die $\left(\text{mit } \frac{2\pi i}{h} \text{ multiplizierten}\right)$ zum Bahnimpulsmoment gehörigen Operatoren geschrieben ist, die gegeben sind durch

$$\boldsymbol{k}_x = y\frac{\partial}{\partial z} - z\frac{\partial}{\partial y}, \quad \boldsymbol{k}_y = z\frac{\partial}{\partial x} - x\frac{\partial}{\partial z}, \quad \boldsymbol{k}_z = x\frac{\partial}{\partial y} - y\frac{\partial}{\partial x}. \tag{20}$$

Setzen wir endlich für $\boldsymbol{s}_x$, $\boldsymbol{s}_y$, $\boldsymbol{s}_z$ die durch (3) gegebenen Operatoren ein, so erhalten wir gemäß der allgemeinen Vorschrift (4) für $\psi_\alpha(x, y, z)$ und $\psi_\beta(x, y, z)$ in unserem Falle die simultanen Differentialgleichungen

$$\left.\begin{aligned} (\boldsymbol{H}_0 + \boldsymbol{H}_1)(\psi_\alpha) + \frac{1}{4}\,\frac{h^2}{4\pi^2}\,\frac{Ze^2}{m_0^2 c^2}\,\frac{1}{r^3}\,[-(i\boldsymbol{k}_x + \boldsymbol{k}_y)\,\psi_\beta - i\boldsymbol{k}_z \psi_\alpha] \\ + \mu_0\,[(H_x - i H_y)\,\psi_\beta + H_z \psi_\alpha] = E\,\psi_\alpha, \\ (\boldsymbol{H}_0 + \boldsymbol{H}_1)(\psi_\beta) + \frac{1}{4}\,\frac{h^2}{4\pi^2}\,\frac{Ze^2}{m_0^2 c^2}\,\frac{1}{r^3}\,[(-i\boldsymbol{k}_x + \boldsymbol{k}_y)\,\psi_\alpha + i\boldsymbol{k}_z \psi_\beta] \\ + \mu_0\,[(H_x + i H_y)\,\psi_\alpha - H_z \psi_\beta] = E\,\psi_\beta, \end{aligned}\right\} \tag{21}$$

in denen also $\boldsymbol{H}_0$, $\boldsymbol{H}_1$ und $\boldsymbol{k}_x$, $\boldsymbol{k}_y$, $\boldsymbol{k}_z$ durch (17), (18) und (20) gegeben sind. Setzt man hierin speziell $H_x = H_y = 0$, so gehen diese Gleichungen in solche über, die bereits von Darwin[2]) aufgestellt worden sind. Im Gegensatz zu Darwin sehen wir aber als die Quelle dieser Gleichungen letzten Endes die Vertauschungsrelationen (2) [bzw. die verschärften Relationen (2a)] an, nicht aber die Vorstellung, daß die Amplituden der de Broglie-Wellen gerichtete Größen sind. Es ist ferner zu bemerken, daß die Gleichungen (21) gegenüber Drehungen des Koordinatensystems invariant sind, wenn hierbei das Funktionspaar $(\psi_\alpha, \psi_\beta)$ nach den Vorschriften des vorigen Paragraphen transformiert wird. Auf die Integration der Differentialgleichungen (21) brauchen wir nicht einzugehen, weil sie nach den Methoden von Heisenberg und Jordan ohne Schwierigkeit

[1]) L. H. Thomas, Nature **117**, 514, 1926; Phil. Mag. **3**, 1, 1927; J. Frenkel, ZS. f. Phys. **37**, 243, 1926.

[2]) C. G. Darwin, l. c., Gleichung (3).

durchgeführt werden kann und gegenüber den Ergebnissen dieser Verfasser zu nichts Neuem führt. Es sei auch noch kurz erwähnt, daß die Gleichungen (21) auch aus einem Variationsprinzip abgeleitet werden können, in welchem die durch (16) definierten Größen d_x, d_y, d_z eine Rolle spielen. Da sich eine neue physikalische Einsicht hieraus jedoch nicht ergibt, soll dies hier nicht näher ausgeführt werden.

Wie bereits in der Einleitung erwähnt, ist die hier formulierte Theorie nur als provisorisch anzusehen, da man von einer endgültigen Theorie verlangen muß, daß sie von vornherein relativistisch invariant formuliert ist und auch die höheren Korrektionen zu berechnen erlaubt. Nun bietet es keine Schwierigkeiten, den Drehimpulsvektor $\mathfrak{s}$ zu einem schiefsymmetrischen Tensor (Sechservektor) in der vierdimensionalen Raum-Zeit-Welt mit den Komponenten s_{ik} zu ergänzen und für diese gegenüber Lorentztransformationen invariante Vertauschungsrelationen aufzustellen, die als natürliche Verallgemeinerung von (2) [oder auch von (2a)] anzusehen sind. Man stößt dann jedoch auf eine andere Schwierigkeit, die bereits in den oben erwähnten, auf der klassischen Elektrodynamik basierenden Theorien von Thomas und Frenkel auftritt. In diesen Theorien braucht man in den höheren Näherungen besondere Zwangskräfte, um zu erreichen, daß in einem Koordinatensystem, wo das Elektron momentan ruht, dessen elektrisches Dipolmoment verschwindet; und zwar sind diese Zwangskräfte in den sukzessiven Näherungen jeweils höheren räumlichen Differentialquotienten der am Elektron angreifenden Feldstärken proportional. Es scheint, daß in der Quantenmechanik diese Schwierigkeit bestehen bleibt, und es ist mir aus diesem Grunde bisher nicht gelungen, zu einer relativistisch invarianten Formulierung der Quantenmechanik des magnetischen Elektrons zu gelangen, die als hinreichend naturgemäß und zwangsläufig angesehen werden kann. Man wird sogar, sowohl auf Grund des geschilderten Verhaltens der Zwangskräfte wie auch noch aus anderen Gründen, zu Zweifeln geführt, ob eine solche Formulierung der Theorie überhaupt möglich ist, solange man an der Idealisierung des Elektrons durch einen unendlich kleinen magnetischen Dipol (mit Vernachlässigung von Quadrupol- und höheren Momenten) festhält, ob nicht vielmehr für eine solche Theorie ein genaueres Modell des Elektrons erforderlich sein dürfte. Doch soll auf diese noch ungelösten Probleme hier nicht näher eingegangen werden.

§ 5. Der Fall mehrerer Elektronen. Der Fall, daß mehrere, sagen wir N Elektronen mit Eigenmoment im betrachteten mechanischen System vorhanden sind, bietet bei unserem physikalischen Ausgangspunkt

42*

der Methode der Eigenfunktionen gegenüber dem Falle eines einzigen Elektrons keine neuen Schwierigkeiten mehr.

Wir haben hier nach der Wahrscheinlichkeit zu fragen, daß in einem bestimmten, durch den Wert E der Gesamtenergie charakterisierten stationären Zustande des Systems die Lagenkoordinaten der Elektronen in bestimmten infinitesimalen Intervallen liegen und gleichzeitig die Komponenten ihrer Eigenmomente in einer fest zu wählenden z-Richtung, in der Einheit $\frac{1}{2}\frac{h}{2\pi}$ gemessen, entweder die Werte $+1$ oder -1 haben. Wir bezeichnen die Elektronen durch einen von 1 bis N fortlaufenden Index k, die Lagenkoordinaten des k-ten Elektrons kurz mit dem einen Buchstaben q_k (für x_k, y_k, z_k) und ihr infinitesimales Volumelement mit dq_k (für $dx_k\, dy_k\, dz_k$), ferner soll durch den Index α_k oder β_k angemerkt werden, ob für das k-te Elektron die Komponente seines Eigenmoments in der z-Richtung positiv oder negativ ist. Wir haben dann den Zustand des Systems zu charakterisieren durch die 2^N Funktionen

$$\begin{gathered}\psi_{\alpha_1..\alpha_N}(q_1\cdots q_N), \psi_{\beta_1\alpha_2..\alpha_N}(q_1\cdots q_N), \psi_{\alpha_1\beta_2\alpha_3..\alpha_N}(q_1\cdots q_N)\cdots\psi_{\alpha_1\alpha_2..\beta_N}(q_1\cdots q_N),\\ \psi_{\beta_1\beta_2\alpha_3..\alpha_N}(q_1\cdots q_N),\ \ldots\ldots\ldots\ldots,\ \psi_{\alpha_1..\alpha_{N-2}\beta_{N-1}\beta_N}(q_1\cdots q_N),\\ \ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots,\ \psi_{\beta_1..\beta_N}(q_1\cdots q_N).\end{gathered}$$

Es gibt dann z. B.

$$|\psi_{\beta_1\beta_2\alpha_3..\alpha_N}(q\cdots q_N)|^2\, dq\ldots dq_N$$

die Wahrscheinlichkeit dafür an, daß für das erste Elektron s_z gleich -1 und q in (q_1, q_1+dq), für das zweite Elektron s_z gleich -1 und q in $(q_2, q_2+dq_2)\ldots$ und für das dritte bis N-te Elektron s_z gleich $+1$ und q bzw. in $[q_3, q_3+dq_3\ldots(q_N, q_N+dq_N)]$. Die Reihenfolge, mit der die Suffixe α_k oder β_k angeschrieben sind, soll belanglos sein, während die Variablen q ebenso wie der Index $k = 1\ldots N$ in einer bestimmten Reihenfolge auf die Elektronen bezogen sein sollen. Für die Komponenten s_{kx}, s_{ky}, s_{kz} des Eigenmoments des k-ten Elektrons können wir die Operatoren (3) direkt übernehmen, wenn wir die Festsetzung treffen, daß nur die Indizes α_k oder β_k dieses k-ten Elektrons an den Funktionen ψ durch diesen Operator verändert werden sollen, die der übrigen Elektronen $\alpha_{k'}$ oder $\beta_{k'}$ für $k' \neq k$) aber unverändert bleiben. Wir haben dann also z. B.

$$\left.\begin{aligned}&\mathbf{s}_{kx}(\psi_{\alpha_1..\alpha_k..\beta_N}(q_1\cdots q_N)) = \psi_{\alpha_1..\beta_k..\beta_N}, && \mathbf{s}_{kx}(\psi_{..\beta_k..}) = \psi_{..\alpha_k..},\\ &\mathbf{s}_{ky}(\psi_{..\alpha_k..}) = -i\,\psi_{..\beta_k..}, && \mathbf{s}_{ky}(\psi_{..\beta_k..}) = i\,\psi_{..\alpha_k..},\\ &\mathbf{s}_{kz}(\psi_{..\alpha_k..}) = \psi_{..\alpha_k..}, && \mathbf{s}_{kz}(\psi_{..\beta_k..}) = -\psi_{..\beta_k..}.\end{aligned}\right\} \quad (22)$$

Ordnet man wie üblich den Impulskoordinaten p_k den Operator $\frac{h}{2\pi i}\frac{\partial}{\partial q_k}$ zu, so entspricht jetzt jeder Funktion

$$f(p_1 \dots p_N, \quad q_1 \dots q_N, \quad s_{1x}, s_{1y}, s_{1z} \dots s_{Nx}, s_{Ny}, s_{Nz})$$

ein Operator

$$f\left(\frac{h}{2\pi i}\frac{\partial}{\partial q_1}, \dots \frac{h}{2\pi i}\frac{\partial}{\partial q_N}, \ q_1 \dots q_N, \ \mathbf{s}_{1x}, \ \mathbf{s}_{1y}, \ \mathbf{s}_{1z} \dots \mathbf{s}_{Nx}, \ \mathbf{s}_{Ny}, \ \mathbf{s}_{Nz}\right).$$

Insbesondere ergibt der Operator der Hamiltonschen Funktion H, angewandt auf die 2^N Funktionen $\psi \dots$, die 2^N simultanen Differentialgleichungen

$$H\left(\frac{h}{2\pi i}\frac{\partial}{\partial q_1} \dots \frac{h}{2\pi i}\frac{\partial}{\partial q_N}, \ q_1 \dots q_N, \ \mathbf{s}_{1x}, \ \mathbf{s}_{1y}, \ \mathbf{s}_{1z} \dots \mathbf{s}_{Nx} \mathbf{s}_{Ny} \mathbf{s}_{Nz}\right) \psi_{i_1 \dots i_N}$$
$$= E \psi_{i_1 \dots i_N} \text{ mit } i_k = \alpha_k \text{ oder } \beta_k. \tag{23}$$

Beziehen sich die Indizes n oder m auf die verschiedenen stationären Zustände, so gilt die Orthogonalitätsrelation

$$\int \sum_{i_k = \alpha_k \text{ oder } \beta_\alpha} (\psi_{n,\, i_1 \dots i_N} \psi^*_{m,\, i_1 \dots i_N}) \, d q_1 \dots d q_N = \delta_{n m} \tag{24}$$

$$(\delta_{n m} = 0 \text{ für } n \neq m \text{ und } = 1 \text{ für } n = m)$$

und jeder Funktion f der oben beschriebenen Art entsprechen die Matrizen

$$f_{n m} = \int \sum_{i_k = \alpha_k \text{ oder } \beta_k} \{\mathbf{f}(\psi_{m,\, i_1 \dots i_N}) \cdot \psi^*_{n,\, i_1 \dots i_N}\} \, d q_1 \dots d q_N. \tag{25}$$

Es bedeutet hier $\mathbf{f}$ den oben definierten zu f gehörigen Operator und sowohl in (24) wie in (25) steht im Integranden eine Summe von 2^N Posten.

Die in Wirklichkeit vorkommenden Hamiltonschen Funktionen, ebenso wie alle zur Matrizendarstellung gelangenden Funktionen f, die tatsächliche physikalische Reaktionen des Systems beschreiben, haben nun wegen der Gleichheit der Elektronen die Eigenschaft, ihren Wert nicht zu ändern, wenn die Koordinaten zweier Elektronen, und zwar sowohl q_k als auch $\mathbf{s}_k$ miteinander vertauscht werden; H und f können symmetrisch in den N Variablensystemen $(q_k, s_{kx}, s_{ky}, s_{kz})$ angenommen werden. Dies hat nun nach Heisenberg und Dirac zur Folge, daß die Terme in verschiedene nicht miteinander kombinierende Gruppen zerfallen, die durch die Symmetrieeigenschaften der Eigenfunktionen bei Vertauschen zweier Elektronen charakterisiert sind. Dabei ist wesentlich zu beachten, daß sich das Vertauschen zweier Elektronen, etwa des ersten und zweiten, in der gleichzeitigen Vertauschung der Koordinatenwerte q_1 und q_2 und der zu den Indizes 1 und 2 gehörigen Suffixe α oder β, d. h. ja der Werte von s_{z_1} und s_{z_2}, bemerkbar macht.

Insbesondere gibt es eine symmetrische Lösung; für irgend zwei Indizes k und j bei unveränderten q und Suffixen der übrigen Indizes gilt:

$$\left.\begin{aligned}
\psi^{\mathrm{sym.}} \ldots \alpha_k \alpha_j \ldots (\ldots q_k \ldots q_j \ldots) &= \psi^{\mathrm{sym.}} \ldots \alpha_k \alpha_j \ldots (\ldots q_j \ldots q_k \ldots), \\
\psi^{\mathrm{sym.}} \ldots \alpha_k \beta_j \ldots (\ldots q_k \ldots q_j \ldots) &= \psi^{\mathrm{sym.}} \ldots \beta_k \alpha_j \ldots (\ldots q_j \ldots q_k \ldots), \\
\psi^{\mathrm{sym.}} \ldots \beta_k \beta_j \ldots (\ldots q_k \ldots q_j \ldots) &= \psi^{\mathrm{sym.}} \ldots \beta_k \beta_j \ldots (\ldots q_j \ldots q_k \ldots)
\end{aligned}\right\} \quad (26)$$

ferner eine antisymmetrische Lösung, bei der für irgend ein Indexpaar (Elektronenpaar) k und j bei Vertauschung Vorzeichenwechsel eintritt:

$$\left.\begin{aligned}
\psi^{\mathrm{antis.}} \ldots \alpha_k \alpha_j \ldots (\ldots q_k \ldots q_j \ldots) &= -\psi^{\mathrm{antis.}} \ldots \alpha_k \alpha_j \ldots (\ldots q_j \ldots q_k \ldots), \\
\psi^{\mathrm{antis.}} \ldots \alpha_k \beta_j \ldots (\ldots q_k \ldots q_j \ldots) &= -\psi^{\mathrm{antis.}} \ldots \beta_k \alpha_j \ldots (\ldots q_j \ldots q_k \ldots), \\
\psi^{\mathrm{antis.}} \ldots \beta_k \beta_j \ldots (\ldots q_k \ldots q_j \ldots) &= -\psi^{\mathrm{antis.}} \ldots \beta_k \beta_j \ldots (\ldots q_j \ldots q_k \ldots).
\end{aligned}\right\} \quad (27)$$

Es folgt dies einfach daraus, daß symmetrische Operatoren f den Symmetriecharakter der Funktionen, auf die sie ausgeübt werden, unverändert lassen. Auch das Nichtkombinieren der symmetrischen und der unsymmetrischen Klasse folgt einfach aus (25).

Es wäre interessant, die gruppentheoretische Untersuchung von Wigner[1]) für den Fall von N Elektronen ohne Eigenmoment auf solche mit Eigenmoment zu übertragen und zugleich festzustellen, wie die Terme, die den verschiedenen Symmetrieklassen entsprechen, die man bei Vernachlässigung des Eigenmoments erhält, sich auf die Symmetrieklassen der Elektronen mit Eigenmoment verteilen. Im Falle von 2 Elektronen gibt es nur die symmetrische und die schiefsymmetrische Klasse, die also nach (26), (27) in diesem Falle ($N = 2$) charakterisiert sind durch die Gleichungen

$$\left.\begin{aligned}
&\psi^{\mathrm{sym.}} \alpha_1 \alpha_2 (q_1, q_2) = \psi^{\mathrm{sym.}} \alpha_1 \alpha_2 (q_2, q_1), \quad \psi^{\mathrm{sym.}} \beta_1 \beta_2 (q_1, q_2) = \psi^{\mathrm{sym.}} \beta_1 \beta_2 (q_2, q_1), \\
&\psi^{\mathrm{sym.}} \alpha_1 \beta_2 (q_1, q_2) = \psi^{\mathrm{sym.}} \beta_1 \alpha_2 (q_2, q_1), \\
&\qquad \psi^{\mathrm{sym.}} \beta_1 \alpha_2 (q_1, q_2) = \psi^{\mathrm{sym.}} \alpha_1 \beta_2 (q_2, q_1),
\end{aligned}\right\} \quad (26')$$

$$\left.\begin{aligned}
&\psi^{\mathrm{antis.}} \alpha_1 \alpha_2 (q_1, q_2) = -\psi^{\mathrm{antis.}} \alpha_1 \alpha_2 (q_2, q_1), \\
&\qquad \psi^{\mathrm{antis.}} \beta_1 \beta_2 (q_1, q_2) = -\psi^{\mathrm{antis.}} \beta_1 \beta_2 (q_2, q_1), \\
&\psi^{\mathrm{antis.}} \alpha_1 \beta_2 (q_1, q_2) = -\psi^{\mathrm{antis.}} \beta_1 \alpha_2 (q_2, q_1), \\
&\qquad \psi^{\mathrm{antis.}} \beta_1 \alpha_2 (q_1, q_2) = -\psi^{\mathrm{antis.}} \alpha_1 \beta_2 (q_2, q_1).
\end{aligned}\right\} \quad (27')$$

Dagegen besteht im allgemeinen keine einfache Beziehung zwischen den Funktionswerten $\psi_{\alpha_1, \beta_2}(q_1, q_2)$ und $\psi_{\alpha_1, \beta_2}(q_2, q_1)$; denn diesen entsprechen zwei Konfigurationen verschiedener potentieller Energie; nämlich einmal hat das Elektron mit positivem s_z die Lagenkoordinaten q_1 und das Elektron mit negativem s_z die Lagenkoordinaten q_2; das andere Mal ist umgekehrt das Elektron mit positivem s_z im Raumpunkt, der q_2 entspricht, und das Elektron mit negativem s_z im Raumpunkt, der q_1 entspricht.

[1]) E. Wigner, ZS. f. Phys. **40**, 883, 1927.

Die schiefsymmetrische Lösung ist auch im allgemeinen Falle von N Elektronen diejenige, welche die „Äquivalenzregel“ erfüllt und in der Natur allein vorkommt [1]). Es scheint mir ein Vorzug der Methode der Eigenfunktionen, daß diese Lösung in so einfacher Weise charakterisiert werden kann, und gerade deshalb schien mir die formale Ausdehnung dieser Methode auf Elektronen mit Eigenmoment nicht ohne Bedeutung, obwohl sie gegenüber den Heisenbergschen Matrizenmethoden zu keinen neuen Resultaten führen kann. Auch dürften sich die Intensitäten der Interkombinationslinien zwischen Singulett- und Triplettermen, worüber neue Resultate von Ornstein und Burger [2]) vorliegen, nach diesen Methoden in übersichtlicher Weise quantenmechanisch berechnen lassen.

---

[1]) Bei dieser Gelegenheit möchte ich gern betonen, daß das alleinige Vorkommen der schiefsymmetrischen Lösung zunächst nur bei Elektronen, und zwar bei Berücksichtigung ihres Eigenmomentes von der Erfahrung gefordert wird. In einer früheren Mitteilung (ZS. f. Phys. **41**, 81, 1927) wird die Fermische Statistik ebenfalls nur für das Elektronengas beim Vergleich mit der Erfahrung herangezogen. Die Möglichkeit anderer Arten von Statistik bei anderen materiellen Gasen bleibt immer noch offen, was in dieser Mitteilung leider nicht genügend hervorgehoben wurde. Vgl. hierzu auch F. Hund, ZS. f. Phys. **42**, 93, 1927.

[2]) L. S. Ornstein und H. C. Burger, ZS. f. Phys. **40**, 403, 1926.

Einige Folgerungen aus der Schrödingerschen Theorie für die Termstrukturen.

Von **E. Wigner** in Berlin.

Mit 2 Abbildungen. (Eingegangen am 5. Mai 1927.)

Es wird versucht, aus der Form der Schrödingerschen Differentialgleichung einige strukturelle Eigenschaften der Spektren abzuleiten. Es wird die Aufspaltung im elektrischen und magnetischen Feld, das Aufbauprinzip der Serienspektren und einiges Verwandte behandelt. Es ergibt sich — soweit das rotierende Elektron nicht in Betracht zu ziehen ist — Übereinstimmung mit der Erfahrung.

1. Die einfache Gestalt der Schrödingerschen Differentialgleichung gestattet die Anwendung einiger Methoden der Gruppen, genauer gesagt, der Darstellungstheorie. Diese Methoden haben den Vorteil, daß man mit ihrer Hilfe beinahe ganz ohne Rechnung Resultate erhalten kann, die nicht nur für das Einkörperproblem (Wasserstoffatom), sondern auch für beliebig komplizierte Systeme exakt gültig sind. Der Nachteil der Methode ist, daß sie keine Näherungsformeln abzuleiten gestattet. Es ist auf diese Weise möglich, einen großen Teil unserer qualitativen spektroskopischen Erfahrung zu erklären. Die Methode ist dabei so allgemein, daß sie vielfach gar nicht an die spezielle Gestalt der Differentialgleichung gebunden ist. So z. B. kann die Frage nach der Anzahl der Aufspaltungskomponenten im Magnetfeld behandelt werden, ohne daß man mehr voraussetzen müßte, als daß die Terme Eigenwerte einer linearen homogenen Differentialgleichung sind, in die physikalisch gleichwertige Dinge (z. B. Richtungen im Raume, solange keine äußeren Felder da sind) in gleicher Weise eingehen. Die relativen Intensitäten der Komponenten können noch bei schwachen Feldern berechnet werden, ohne daß man eine Annahme über die Differentialgleichung mit Feld machen müßte.

Viele hier abgeleitete Beziehungen sind schon bekannt. Andererseits kenne ich außer der Londonschen Ableitung[1]) des Kuhn-Reiche-Thomasschen Summensatzes keine streng gültige Beziehung, die hier nicht vorkäme, es sei denn, daß sie sich auf das Wasserstoffatom bezieht.

Um das Resultat vorwegzunehmen, sei schon hier gesagt, daß in allen Fällen Übereinstimmung mit den spektroskopischen Erfahrungen besteht [wie sie zuletzt von F. Hund[2]) so schön zusammengefaßt worden

---

[1]) ZS. f. Phys. **39**, 322, 1926.

[2]) F. Hund, Linienspektren und periodisches System der Elemente. Berlin 1927. Dortselbst auch weitere Literatur.



sind], soweit hierbei das „rotierende Elektron“ keine Rolle spielt. Wenn man also aus dem **Hund**schen Buche alle Kapitel über das rotierende Elektron streichen könnte, so würde das übrigbleibende Material sich unseren Ergebnissen fügen.

In der vorliegenden Arbeit ist das rotierende Elektron zumeist nicht mit berücksichtigt und die Resultate sind dementsprechend vielfach nur für Singulettsysteme gültig.

Es wird allerdings bei vielen Ableitungen gar nicht angenommen, daß die Differentialgleichung nur die Lagenkoordinaten der Elektronen enthält; sie könnte noch beliebig viele, sich auf die Rotation der Elektronen beziehende Koordinaten enthalten. Da bei Nichtsingulettsystemen auch in diesen Fällen keine Übereinstimmung mit der Erfahrung erzielt werden konnte, so würde ich glauben, daß man ohne einen neuen Gedanken, lediglich durch Einführung neuer Koordinaten zur Beschreibung der Elektronenmagnete, nicht auskommen kann.

Im folgenden allgemeinen Teil werden die mathematischen Hilfsmittel bereitgestellt, die dann im speziellen Teile verwertet werden.

Allgemeiner Teil.

2. Im folgenden ist die Determinante aller Matrizen ungleich Null, alle Integrationen, wo nichts anderes angegeben ist, sind über den gesamten Bereich der Variablen zu erstrecken, $\delta_{jk} = 0, 1$, je nachdem $j \neq k$ oder $j = k$.

Ist $\psi(x_1, x_2, \ldots x_n)$ eine Funktion, R eine lineare Substitution in n Variablen

$$\left.\begin{aligned} x_1' &= \alpha_{11} x_1 + \alpha_{12} x_2 + \cdots \alpha_{1n} x_n, \\ x_2' &= \alpha_{21} x_1 + \alpha_{22} x_2 + \cdots \alpha_{2n} x_n, \\ &\cdot \cdot \cdot \cdot \cdot \\ x_n' &= \alpha_{n1} x_1 + \alpha_{n2} x_2 + \cdots \alpha_{nn} x_n, \end{aligned}\right\} \tag{1}$$

so verstehe ich unter der Funktion $\psi(R(x_1, x_2 \ldots x_n))$ die Funktion, für die identisch in den $x_1, x_2 \ldots x_n$ gilt

$$\psi(R(x_1, x_2 \ldots x_n)) \equiv \psi(x_1', x_2' \ldots x_n'), \tag{2}$$

wobei für $x_1', x_2' \ldots x_n'$ die Werte aus (1) eingesetzt gedacht werden müssen. Wir werden für $\psi(R(x_1, x_2 \ldots x_n))$ auch kurz $\psi(R)$ schreiben. Da E immer die Einheitssubstitution ist $(\alpha_{ik} = \delta_{ik})$, ist $\psi(E) = \psi$.

Es sei nun eine lineare homogene Differentialgleichung, ein Eigenwertproblem gegeben: $H(\psi, \varepsilon) = 0$. Hat die Differentialgleichung, bzw.



die Substitution R die Eigenschaft, daß mit jeder $\psi(x_1, x_2 \ldots x_n)$ auch $\psi(R(x_1, x_2 \ldots x_n))$ eine Lösung der Differentialgleichung bei demselben ε ist, so sagen wir „R ist in der Substitutionsgruppe der Differentialgleichung $H(\psi, \varepsilon)$ enthalten". Es ist nämlich klar, daß die Substitutionen, für die dies gilt, eine Gruppe bilden.

Zumeist ist ihre Substitutionsgruppe der Differentialgleichung direkt anzusehen. Zum Beispiel wenn ich in der Schrödingerschen Gleichung unter x_i, y_i, z_i die Lagenkoordinaten des i-ten Teilchens verstehe, unter R dagegen die Substitution

$$\left.\begin{array}{lll} x_1' = \alpha_1 x_1 + \beta_1 y_1 + \gamma_1 z_1, & y_1' = \alpha_2 x_1 + \beta_2 y_1 + \gamma_2 z_1, & z_1' = \alpha_3 x_1 + \beta_3 y_1 + \gamma_3 z_1, \\ \vdots & \vdots & \vdots \\ x_i' = \alpha_1 x_i + \beta_1 y_i + \gamma_1 z_i, & y_i' = \alpha_2 x_i + \beta_2 y_i + \gamma_2 z_i, & z_i' = \alpha_3 x_i + \beta_3 y_i + \gamma_3 z_i, \\ \vdots & \vdots & \vdots \end{array}\right\} \quad \text{(A)}$$

wobei die Matrix

$$\begin{pmatrix} \alpha_1 & \beta_1 & \gamma_1 \\ \alpha_2 & \beta_2 & \gamma_2 \\ \alpha_3 & \beta_3 & \gamma_3 \end{pmatrix}$$

orthogonal ist, so verifiziert man leicht, daß R in der Substitutionsgruppe der Schrödingerschen Gleichung enthalten ist. In einer vorangehenden Mitteilung[1]) wurde zur Ableitung des Heisenberg-Diracschen Termzerfalls nur die Tatsache benutzt, daß z. B. bei dem He die Substitution

$$x_1' = x_2, \; y_1' = y_2, \; z_1' = z_2, \; x_2' = x_1, \; y_2' = y_1, \; z_2' = z_1$$

in die Substitutionsgruppe gehört.

3. Ist mir umgekehrt die Substitutionsgruppe $E, R_2, R_3, \ldots$ einer Differentialgleichung bekannt, so kann ich aus jeder Lösung sofort andere angeben, nämlich aus $\psi(x_1, x_2 \ldots x_n)$, die weiteren $\psi(R_2(x_1, x_2 \ldots x_n))$, $\psi(R_3(x_1, x_2 \ldots x_n))$ usw., die alle zum Eigenwert ε gehören. Diese Funktionen werden im allgemeinen nicht alle linear unabhängig voneinander sein. $\psi_1, \psi_2, \ldots \psi_l$ sei ein linear unabhängiges Aggregat, durch welches sich alle zu diesem Eigenwert ε gehörende Eigenfunktionen ausdrücken lassen. Da auch $\psi_\lambda(R_i)$ eine solche Eigenfunktion ist, ist

$$\psi_\lambda(R_i) = \sum_{\varkappa=1}^{l} a_{\lambda\varkappa}^{R_i} \psi_\varkappa(E). \tag{3}$$

[1]) E. Wigner, Über nichtkombinierende Terme in der neueren Quantentheorie, 2. Teil, ZS. f. Phys. **40**, 883, 1927.

Führen wir in diese Gleichung durch die Substitution R_j neue Variable ein, so erhalten wir

$$\psi_\lambda(R_i R_j) = \sum_{\varkappa=1}^{l} a_{\lambda\varkappa}^{R_i} \psi_\varkappa(R_j) = \sum_{\varkappa=1}^{l} \sum_{\mu=1}^{l} a_{\lambda\varkappa}^{R_i} a_{\varkappa\mu}^{R_j} \psi_\mu(E).$$

Andererseits ist

$$\psi_\lambda(R_i R_j) = \sum_{\mu=1}^{l} a_{\lambda\mu}^{R_i R_j} \psi_\mu(E).$$

Wegen der linearen Unabhängigkeit der ψ_μ folgt hieraus

$$a_{\lambda\mu}^{R_i R_j} = \sum_{\varkappa=1}^{l} a_{\lambda\varkappa}^{R_i} a_{\varkappa\mu}^{R_j}. \tag{4}$$

Mit anderen Worten: die Matrizen (a_{ik}^{E}), $(a_{ik}^{R_2})$, $(a_{ik}^{R_3}) \ldots$ usw. bilden eine zur Substitutionsgruppe E, R_2, $R_3 \ldots$ der Differentialgleichung isomorphe Substitutionsgruppe, oder wie man das in der Gruppentheorie sagt, sie bilden eine Darstellung dieser Gruppe [1]).

Diese Darstellung nennen wir dann zur Kürze die Darstellung des betreffenden Terms ε.

Durch eine andere Wahl der linear unabhängigen $\psi_1, \psi_2 \ldots \psi_l$, wenn wir z. B.

$$\psi_1' = \alpha_{11}\psi_1 + \alpha_{12}\psi_2 + \cdots \alpha_{1l}\psi_l$$
$$\vdots$$
$$\psi_l' = \alpha_{l1}\psi_1 + \alpha_{l2}\psi_2 + \cdots \alpha_{ll}\psi_l$$

gewählt hätten, erfährt die Darstellung nur eine „Ähnlichkeitstransformation“, indem aus den Matrizen (a_{ik}^{E}), $(a_{ik}^{R_2})$, $(a_{ik}^{R_3})$ usw. die Matrizen $(\alpha_{ik})(a_{ik}^{E})(\alpha_{ik})^{-1}$, $(\alpha_{ik})(a_{ik}^{R_2})(\alpha_{ik})^{-1}$, $(\alpha_{ik})(a_{ik}^{R_3})(\alpha_{ik})^{-1}$ usw. entstehen. Solche Darstellungen, die sich nur durch eine Ähnlichkeitstransformation unterscheiden, wollen wir als nicht verschieden voneinander ansehen. In diesem Sinne hat also jeder Term eine Darstellung.

Umgekehrt entspricht natürlich einer Ähnlichkeitstransformation der Darstellung lediglich eine andere Wahl der linear unabhängigen $\psi_1, \psi_2 \ldots \psi_l$.

---

[1]) Siehe z. B. A. Speiser, Theorie der Gruppen von endlicher Ordnung. Berlin, 1923. Eine sehr schöne und leicht verständliche Darstellung findet man bei J. Schur, Neue Begründung der Theorie der Gruppencharaktere. Berl. Ber. 1905, S. 406 in den ersten 6 bis 8 Seiten. Die hier gebrauchten Sätze sind entweder hier abgeleitet oder wenigstens [(6), I, II und Punkt 11], ausführlich besprochen.



4. Nehmen wir insbesondere die $\psi_1, \psi_2 \ldots \psi_l$ orthogonal normiert, bzw. im komplexen Falle hermetisiert an, so daß $\int \psi_i \widetilde{\psi_j} = \delta_{ij}$, so folgt

$$\int \psi_\varkappa(R_i)\,\overline{\psi_\lambda(R_i)} = \sum_{\mu\nu} \int a^{R_i}_{\varkappa\mu}\,\psi_\mu(E)\,\widetilde{a^{R_i}_{\lambda\nu}}\,\overline{\psi_\nu(E)} = \sum_{\mu\nu} a^{R_i}_{\varkappa\mu}\,\widetilde{a^{R_i}_{\lambda\nu}}\,\delta_{\mu\nu}.$$

Führen wir nun auf der linken Seite die Transformation R_i^{-1} der Integrationsvariablen aus, so können wir dafür einfach $\int \psi_\varkappa(E)\,\overline{\psi_\lambda(E)} = \delta_{\varkappa\lambda}$ schreiben, und wir sehen unmittelbar, daß

$$\sum_\mu a^{R_i}_{\varkappa\mu}\,\widetilde{a^{R_i}_{\lambda\mu}} = \delta_{\varkappa\lambda}, \tag{5}$$

d. h. die Darstellung hat eine orthogonale, bzw. hermitische Form. Es folgt hieraus bekanntlich, da $\left(a^{R_i^{-1}}_{jk}\right) = \left(a^{R_i}_{jk}\right)^{-1}$ ist, daß

$$\widetilde{a^{R_i}_{jk}} = a^{R_i^{-1}}_{kj}. \tag{5a}$$

Eine Umkehrung dieses Satzes — die für „irreduzible“ Darstellungen gilt — wird uns später begegnen.

5. Irreduzibel nennt man eine Darstellung, wenn es **nicht** möglich ist, die Matrix (t_{ik}) der Ähnlichkeitstransformation so zu wählen, daß **alle** Matrizen $(t_{ik})\,(a^E_{ik})\,(t_{ik})^{-1}$, $(t_{ik})\,(a^{R_2}_{ik})\,(t_{ik})^{-1}$, $(t_{ik})\,(a^{R_3}_{ik})\,(t_{ik})^{-1}$ usw. die Gestalt haben

$$\begin{pmatrix} & 0 & 0\ldots 0 \\ & \vdots & \vdots \\ & 0 & 0\ldots 0 \\ 0\,.\,.\,0 & & \\ 0\,.\,.\,0 & & \\ \vdots \;\; \vdots & & \\ 0\,.\,.\,0 & & \end{pmatrix}$$

wobei die leer gelassenen quadratförmigen Stellen bei allen $(t_{ik})\,(a^R_{ik})\,(t_{ik})^{-1}$ beliebig besetzt sein können, während die ausgeschriebenen Nullen bei allen dieselben Stellen einnehmen. Es würden etwa bei allen in den ersten l'-Zeilen nur die ersten l'-Spalten besetzt sein, in den letzten $l-l'$-Zeilen nur die letzten $l-l'$-Spalten. In den ersten l'-Zeilen stehen in den letzten $l-l'$-Spalten, in den letzten $l-l'$-Zeilen in den ersten l'-Spalten lauter Nullen. Ist eine solche Bestimmung des (t_{ik}) **nicht** möglich, ist also die Darstellung des Terms eine irreduzible, so sagen wir, die Entartung (d. h. das Zugehören mehrerer Eigenfunktionen zu einem Eigenwert) ist normal. Sonst sprechen wir von einer zufälligen Entartung.

In dem Falle der zufälligen Entartung, wo also die Darstellung des Terms keine irreduzible ist, können wir diese durch eine zweckmäßig gewählte Ähnlichkeitstransformation $(t_{ik}) \cdot\cdot (t_{ik})^{-1}$ „ausreduzieren“, d. h. alle Matrizen (a_{ik}^{E}), $(a_{ik}^{R_2})$, $(a_{ik}^{R_3}) \ldots$ in die Form bringen:

$$\left|\begin{array}{ccccc}
\multirow{3}{*}{J_1} & 0 \cdots 0 & \cdots & \cdots & 0 \\
 & \vdots \quad \vdots & & & \vdots \\
 & 0 \cdots 0 & \cdots & \cdots & 0 \\
0 \cdots 0 & & 0 & \cdots & 0 \\
\vdots \quad \vdots & J_2 & \vdots & & \vdots \\
0 \cdots 0 & & 0 & \cdots & 0 \\
\vdots \quad \vdots & 0 \cdots 0 & \ddots & & \vdots \\
\vdots \quad \vdots & \vdots \quad \vdots & & \ddots & 0 \cdots 0 \\
\vdots \quad \vdots & \vdots \quad \vdots & & 0 & \\
\vdots \quad \vdots & \vdots \quad \vdots & & \vdots & J_s \\
0 \cdots 0 & 0 \cdots 0 & \cdots & 0 &
\end{array}\right| \tag{6}$$

wo an den quadratförmigen Stellen $J_1, J_2, \ldots J_s$ Matrizen irreduzibler Darstellungen, sonst lauter Nullen stehen. Führen wir nun mit Hilfe der t_{ik} neue Eigenfunktionen ein

$$\psi_i' = \sum_k t_{ik} \psi_k,$$

so zerfallen diese Eigenfunktionen in s-Gruppen. Die $\psi_i'(R)$ für $R = E_1, R_2, R_3 \ldots$ usw. der einen Gruppe lassen sich durch lineare Kombination der ψ' dieser selben Gruppe allein ausdrücken. Dies geht aus der Gestalt (6) der Darstellung hervor, die für die ψ' gilt. Daß der Eigenwert der einen dieser Gruppen mit dem Eigenwert der anderen Gruppen übereinstimmt, ist quasi zufällig, woher auch das Wort zufällige Entartung genommen wurde. Im entgegengesetzten Falle der normalen Entartung sind — bei beliebiger Wahl des ψ — alle linear unabhängigen Eigenfunktionen, die zu diesem Eigenwert gehören, unter den $\psi(E)$, $\psi(R_2)$, $\psi(R_3) \ldots$ usw. enthalten. Im Falle der zufälligen Entartung können wir auch sagen, daß die s-Terme normaler Entartung (mit den Darstellungseigenschaften $J_1, J_2, \ldots J_s$) zusammenfallen. Wir werden einen solchen Eigenwert s-fach zählen, indem wir jeder der s-Gruppen von ψ' einen Eigenwert zuordnen. In diesem Sinne ist also die Darstellung eines jeden Terms eine irreduzible. Wir wollen an dieser Nomenklatur festhalten.



6. Für die Matrixelemente einer irreduziblen Darstellung gelten zwei wichtige Sätze. Sind (a_{ik}) und (b_{ik}) zwei nicht ähnliche irreduzible Darstellungen derselben Gruppe, so gilt [1])

$$\sum_R a_{k\varkappa}^R b_{\lambda l}^{R-1} = 0 \tag{II}$$

und

$$\sum_R a_{k\varkappa}^R a_{\lambda l}^{R-1} = \delta_{kl}\delta_{\varkappa\lambda} c, \tag{I}$$

wobei die Summation über alle Elemente der Gruppe zu erstrecken ist und c eine Zahl ist, deren Größe nur von den Eigenschaften der Gruppe und der Darstellung abhängt, von $k, l, \varkappa, \lambda$ dagegen unabhängig ist.

Kombinieren wir diese Gleichung mit (5a), indem wir annehmen daß die Form der Darstellung eine hermitische ist, so erhalten wir

$$\sum_R a_{k\varkappa}^R \widetilde{b_{l\lambda}^R} = 0 \tag{II a}$$

und

$$\sum_R a_{k\varkappa}^R a_{l\lambda}^R = \delta_{kl}\delta_{\varkappa\lambda} c. \tag{I a}$$

Für kontinuierliche Gruppen (Drehgruppe usw.) sind an Stelle der Summen Integrale zu setzen [2]).

$$\int_R a_{k\varkappa}^R \widetilde{b_{l\lambda}^R} = 0, \tag{II b}$$

$$\int_R a_{k\varkappa}^R \widetilde{a_{l\lambda}^R} = \delta_{kl}\delta_{\varkappa\lambda} c. \tag{I b}$$

Jede Gruppe, also auch die Substitutionsgruppe unserer Differentialgleichung, besitzt offenbar eine Darstellung — die „identische Darstellung" — bei der jedem R die Matrix (1) zugeordnet ist. Funktionen, die diese Darstellungseigenschaft haben, für die also gilt

$$f(R) = f(E)$$

nennen wir in Anlehnung an Dirac [3]) symmetrische Funktionen.

Haben wir nun zwei Eigenwerte mit den Darstellungseigenschaften (a_{ik}^R) bzw. (b_{ik}^R) (die voneinander verschieden sind), und den Eigenfunktionen $\psi_1, \psi_2, \ldots$ bzw. $\psi'_1, \psi'_2, \ldots$, die wir unter sich orthogonal-hermitisch annehmen wollen und ist die Funktion f symmetrisch, so gilt

$$\int \psi_k \widetilde{\psi'_l} f = A_{kl} = 0. \tag{7}$$

---

[1]) J. Schur, Berl. Ber. 1905, S. 411.

[2]) Vgl. J. Schur, Neue Anwendungen der Integralrechnung auf Probleme der Invariantentheorie. Berl. Ber. S. 199, 1924.

[3]) Proc. Roy. Soc. 112, 661, 1926.

Es ist nämlich

$$A_{kl} = \int \psi_k(E)\,\overline{\psi_l'(E)}\,f(E) = \int \psi_k(R)\,\overline{\psi_l'(R)}\,f(R),$$

wie bei (5) ausgeführt ist. Wir haben nun

$$\begin{aligned} A_{kl} &= \int \psi_k(R)\,\overline{\psi_l'(R)}\,f(R) \\ &= \sum_{\varkappa\lambda} a^R_{k\varkappa}\,\widetilde{b^R_{l\lambda}} \int \psi_\varkappa(E)\,\overline{\psi_\lambda'(E)}\,f E = \sum_{\varkappa\lambda} a^R_{k\varkappa}\,\widetilde{b^R_{l\lambda}}\,A_{\varkappa\lambda}. \end{aligned}$$

Summieren wir diese Gleichung über alle R der Substitutionsgruppe der Differentialgleichung, so erhalten wir wegen (IIa) $A_{kl} = 0$.

7. Wir haben im Punkt 4 folgendes gesehen: Nehmen wir die Eigenfunktionen $\psi_1, \psi_2, \psi_3, \ldots$, die zu einem Eigenwert gehören, orthogonal-hermitisch an, so ist die zugehörige Form der Darstellung des Eigenwertes ebenfalls orthogonal-hermitisch. Es gilt nun für irreduzible Darstellungen auch die Umkehrung: Ist die Form der Darstellung eine hermitische, was durch eine Ähnlichkeitstransformation immer zu erreichen ist, ist also

$$\sum_\mu a^R_{\varkappa\mu}\,\widetilde{a^R_{\lambda\mu}} = \delta_{\varkappa\lambda}\ (R = E, R_2, R_3 \ldots) \tag{5}$$

oder, was damit gleichbedeutend ist,

$$a^R_{\varkappa\lambda} = \overline{a^{R-1}_{\lambda\varkappa}} \quad (R = E, R_2, R_3 \ldots), \tag{5a}$$

so sind die Eigenfunktionen $\psi_1, \psi_2, \psi_3, \ldots$ auch orthogonal-hermitisch. Es ist sogar allgemeiner (f wieder eine symmetrische Funktion)

$$\int \psi_k(E)\,\overline{\psi_l(E)}\,f(E) = \delta_{kl}\,C.$$

Setzen wir nämlich

$$\int \psi_k(E)\,\overline{\psi_l(E)}\,f(E) = \int \psi_k(R)\,\overline{\psi_l(R)}\,f(R)$$

und

$$\int \psi_k(R)\,\overline{\psi_l(R)}\,f(R) = \sum_{\varkappa,\lambda} a^R_{k\varkappa}\,\widetilde{a^R_{l\lambda}} \int \psi_k(E)\,\overline{\psi_l(E)}\,f(E),$$

dies ergibt über R summiert wegen (Ia)

$$\int \psi_k(E)\,\overline{\psi_l(E)}\,f(E) = \delta_{kl}\,C, \tag{7a}$$

wo C eine von k, l unabhängige, von der Funktion f dagegen abhängige Konstante ist.

Man verifiziert auch leicht folgende Verallgemeinerung: Gehören zu zwei Termen derselben Darstellungseigenschaft die Eigenfunktionen $\psi_1, \psi_2, \psi_3, \ldots$ bzw. $\psi_1', \psi_2' \ldots$, wobei diese so gewählt sind, daß auch die Form der Darstellung dieselbe ist, so gilt ebenso wie vorher

$$\int \psi_k\,\widetilde{\psi_l'}\,f = C\,\delta_{kl}. \tag{7b}$$

8. Wir haben nun alles in der Hand, um die Störungstheorie von Schrödinger[1]) zu behandeln. Aus seinen Formeln in § 2 und den Formeln (7), (7a), (7b) geht ohne weiteres hervor, daß eine normale Entartung, solange die Störung eine symmetrische Funktion ist, also die Substitutionsgruppe der Differentialgleichung sich nicht ändert — niemals aufgehoben wird und der Term seine Darstellung beibehält. Halten wir bei zufälligen Entartungen an der Nomenklatur des Punktes 5 fest, so ändert sich hieran auch in diesem Falle nichts: Es rücken höchsten die zufällig zusammengefallenen Terme etwas auseinander, oder es rücken einige bisher getrennte zusammen, um sich eventuell bei einer weiteren Störung wieder zu trennen.

Dieses Bild ändert sich ganz, wenn die Störung nicht „symmetrisch" ist, die neue Differentialgleichung also nicht mehr die Substitutionsgruppe der alten hat. Hier interessiert uns namentlich der Fall, daß die Substitutionsgruppe der gestörten Differentialgleichung eine Untergruppe der ungestörten ist. Dies ist z. B. der Fall, wenn man eine elektrische oder magnetische Kraft auf das System einwirken läßt.

Die Behandlung dieses Falles ist auch sehr einfach. Die Substitutionsgruppe der alten Differentialgleichung bezeichne ich mit $\mathfrak{R}$, die der neuen mit $\mathfrak{R}'$, die Darstellung des betrachteten Terms (a^R_{ik}) sei eine irreduzible Darstellung von $\mathfrak{R}$. Sie ist selbstverständlich auch eine Darstellung ihrer Untergruppe $\mathfrak{R}'$, aber als solche wahrscheinlich nicht irreduzibel. Wir können sie aber mit Hilfe einer Ähnlichkeitstransformation $(t_{ik})\,(a^R_{ik})\,(t_{ik})^{-1}$ ausreduzieren. Sind E, R'_2, R'_3, ... die Elemente von $\mathfrak{R}'$ (sie sind unter den E, R_2, R_3, ... enthalten), so haben die $(t_{ik})\,(a^{R'}_{ik})\,(t_{ik})^{-1}$ die Form (Punkt 5)

$$\begin{pmatrix} J'_1 & 0 \cdots 0 & \cdots & 0 \\ 0 \cdots 0 & J'_2 & \cdots & 0 \\ \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ 0 & 0 & \cdots & J'_\varkappa \end{pmatrix} \tag{8}$$

[1]) Ann. d. Phys. **80**, 437, 440—457, 1926.

für alle Elemente R' der Gruppe $\mathfrak{R}'$, wo J_1', J_2', ... J_s' irreduzible Darstellungen von $\mathfrak{R}'$ sind. Bei den anderen Elementen von $\mathfrak{R}$ werden natürlich andere Formen auftreten und insbesondere nicht überall, wo hier, lauter Nullen stehen.

Wir werden dieser Form der Matrix entsprechend auch neue Eigenfunktionen einführen $\left(\psi_i' = \sum_k t_{ik}\psi_k\right)$, für die die Darstellung die Form (8) hat. Wenn wir dann der ursprünglichen Differentialgleichung auch nur die Gruppe $\mathfrak{R}'$ als Substitutionsgruppe zuschreiben, ist der betrachtete Term s-fach „zufällig" entartet und enthält eigentlich einen Term der Darstellungseigenschaft J_1', einen weiteren der Darstellungseigenschaft J_2' usw. bis J_s'. Verändern wir etwas die Differentialgleichung, wobei nun die jetzt betrachtete Substitutionsgruppe nicht mehr verändert wird, so wird die zufällige Entartung im allgemeinen aufgehoben, und es entstehen die s-Terme mit den Darstellungseigenschaften J_1', J_2', ... J_s' aus den betrachteten.

Um die Aufspaltung eines Terms mit der Darstellung (a_{ik}^R) bei einer Störung, die die Substitutionsgruppe $\mathfrak{R}$ der Differentialgleichung ändert, zu erhalten, muß man also (a_{ik}^R) als Darstellung der neuen Substitutionsgruppe $\mathfrak{R}'$ ausreduzieren. Hat sie dann die Gestalt (8), so spaltet der ursprüngliche Term in s Terme mit den Darstellungseigenschaften J_1', J_2', ... J_s' auf.

Natürlich hätten wir all dies auch durch direkte Rechnung mit Hilfe der Formeln von Schrödinger erhalten können.

9. Im Punkte 5 haben wir jedem Term eine irreduzible Darstellung der Gruppe $\mathfrak{R}$ zugeordnet. Es erhebt sich die Frage, ob auch umgekehrt alle irreduziblen Darstellungen der Gruppe $\mathfrak{R}$ gebraucht werden.

Es sei $H[\psi(x_1, x_2, \ldots x_n), \varepsilon]$ eine Differentialgleichung und $\left(a_{\varkappa\lambda}^R\right)$ eine Darstellung ihrer Substitutionsgruppe. Existieren nun beliebige Funktionen $f_1(x_1, x_2, \ldots x_n)$, $f_2(x_1, x_2, \ldots x_n)$, ... $f_l(x_1, x_2, \ldots x_n)$, die diese Darstellungseigenschaft haben, daß also

$$f_\varkappa(R) = \sum_\lambda a_{\varkappa\lambda}^R f_\lambda(E),$$

so gibt es (im allgemeinen unendlich viele) Eigenwerte mit der Darstellung $(a_{\varkappa\lambda}^R)$. (Im entgegengesetzten Falle gibt es natürlich keinen, da ja sonst schon seine Eigenfunktionen ψ_1, ψ_2, ... ψ_l die für f_1, f_2, ... f_l verlangte Eigenschaft hätten, diese also nicht unerfüllbar wäre.)

Um dies einzusehen, muß man nur eine der Funktionen $f_\varkappa$ nach dem vollständigen System von Eigenfunktionen der Differentialgleichung $H[\psi(x_1, x_2, \ldots x_n), \varepsilon]$ entwickeln. Die Entwicklungskoeffizienten nach

Eigenfunktionen, deren Darstellung von $(a_{\varkappa\lambda}^{R})$ verschieden ist, verschwinden hierbei wegen (7). Hieraus folgt unser Satz.

Die Voraussetzungen dieses Satzes sind — wie wir sehen werden — im Falle von wenigstens vier Teilchen für **alle** irreduziblen Darstellungen der in Betracht kommenden Substitutionsgruppen erfüllt.

10. Die Substitutionsgruppen, die für uns in Betracht kommen, sind im wesentlichen Verknüpfungen von symmetrischen Gruppen, zwei- oder dreidimensionalen Dreh- oder Drehspiegelungsgruppen, eventuell noch mit einer Spiegelung. Die Darstellungen dieser Gruppen einzeln sind bekannt[1]), wir brauchen nur einen Satz für die Verknüpfung.

Unter der Dimension einer Darstellung versteht man die Anzahl Zeilen oder Spalten in ihren Matrizen, diese ist also gleich der Anzahl der linear unabhängigen Eigenfunktionen, die zu diesem Term gehören.

Habe ich eine Gruppe $\mathfrak{A}$ vom Grade $\mathfrak{a}$ mit den Elementen $E, A_2, A_3, \ldots A_{\mathfrak{a}}$ und eine andere $\mathfrak{B}$ vom Grade $\mathfrak{b}$ mit den Elementen $E, B_2, B_3, \ldots B_{\mathfrak{b}}$ so, daß sie außer E kein gemeinsames Element haben, so sei das direkte Produkt $\mathfrak{C} = \mathfrak{A} . \mathfrak{B} = \mathfrak{B} . \mathfrak{A}$ der Gruppen $\mathfrak{A}$ und $\mathfrak{B}$ vom Grade $\mathfrak{a}\mathfrak{b}$ und enthalte die Elemente $E, A_2, A_3, \ldots A_{\mathfrak{a}}, B_2, B_2 A_2, B_2 A_3, \ldots B_2 A_{\mathfrak{a}}, \ldots B_{\mathfrak{b}}, B_{\mathfrak{b}} A_2, B_{\mathfrak{b}} A_3, \ldots B_{\mathfrak{b}} A_{\mathfrak{a}}$. Alle A sind mit allen B vertauschbar, $A_n B_m = B_m A_n$. Es ist klar, daß $\mathfrak{C}$ die Gruppeneigenschaften besitzt.

Sind nun die α irreduziblen Darstellungen der Gruppe $\mathfrak{A}$ die Matritzen

$$({}^{1}a_{ik}^{A_n}),\ ({}^{2}a_{ik}^{A_n}),\ \ldots\ ({}^{\alpha}a_{ik}^{A_n})$$

mit den Dimensionen $u_1, u_2, \ldots u_\alpha$; die β irreduziblen Darstellungen der Gruppe $\mathfrak{B}$ die Matrizen

$$({}^{1}b_{ik}^{B_m}),\ ({}^{2}b_{ik}^{B_m}),\ \ldots\ ({}^{\beta}b_{ik}^{B_m})$$

mit den Dimensionen $v_1, v_2, \ldots v_\beta$, so hat die Gruppe $\mathfrak{C}$ genau $\alpha\beta$ irreduzible Darstellungen, und zwar sind diese

$$\begin{array}{cccc}
({}^{1,1}c^{A_n B_m}_{i_1, i_2; k_1, k_2}), & ({}^{1,2}c^{A_n B_m}_{i_1, i_2; k_1, k_2}), & \ldots & ({}^{1,\beta}c^{A_n B_m}_{i_1, i_2; k_1, k_2}) \\
({}^{2,1}c^{A_n B_m}_{i_1, i_2; k_1, k_2}), & ({}^{2,2}c^{A_n B_m}_{i_1, i_2; k_1, k_2}), & \ldots & ({}^{2,\beta}c^{A_n B_m}_{i_1, i_2; k_1, k_2}) \\
\vdots & \vdots & & \\
({}^{\alpha,1}c^{A_n B_m}_{i_1, i_2; k_1, k_2}), & ({}^{\alpha,2}c^{A_n B_m}_{i_1, i_2; k_1, k_2}), & \ldots & ({}^{\alpha,\beta}c^{A_n B_m}_{i_1, i_2; k_1, k_2})
\end{array} \tag{9}$$

dabei ist

$${}^{\nu,\mu}c^{A_n B_m}_{i_1, i_2; k_1, k_2} = {}^{\nu}a^{A_n}_{i_1, k_1} \cdot {}^{\mu}b^{B_m}_{i_2, k_2} \tag{9a}$$

[1]) Vgl. A. Speiser, Theorie der Gruppen usw. Für die symmetrische Gruppe insbesondere J. Schur, Berl. Ber. 1908, S. 664. Für die Drehgruppen: J. Schur, Neue Anwendungen der Integralrechnung auf Probleme der Invariantentheorie I., II. und III. Berl. Ber. 1924, S. 189, 297 und 346. H. Weyl, Zur Theorie der Darstellung der einfachen kontinuierlichen Gruppen. Berl. Ber. 1924, S. 338. Für den Hinweis auf diese Arbeiten bin ich wiederum Herrn J. v. Neumann zu Danke verpflichtet.

mit den Dimensionen $u_1 v_1, u_1 v_2, \dots u_1 v_\beta, u_2 v_1, u_2 v_2, \dots u_2 v_\beta, \dots u_\alpha v_1, u_\alpha v_2, \dots u_\alpha v_\beta$. i_1 und i_2 beziehen sich auf die Zeilen, k_1 und k_2 beziehen sich auf die Spalten.

Man beweist zunächst leicht, daß diese wirklich Darstellungen von $\mathfrak{C}$ sind, dann mit Hilfe der Gleichung (I) von J. Schur[1]), daß alle Funktionen der y

$$\sum_{B_m = E}^{B_b} \sum_{A_n = E}^{A_a} {}^{\nu,\mu}c^{A_n\, B_m}_{i_1,\, i_2;\, k_1\, k_2,} y_{n,\, m}$$

linear unabhängig sind, woraus die Irreduzibilität folgt. Die Anzahl der Klassen konjugierter Elemente von $\mathfrak{A}$ ist α, von $\mathfrak{B}$ ist β[2]). Die von $\mathfrak{C}$ bestimmt sich zu $\alpha\beta$. Dies muß auch die Anzahl der irreduziblen Darstellungen sein, folglich existieren außer diesen keine weiteren.

Wir werden im folgenden die Terme nach ihren Darstellungen unterscheiden und bezeichnen. Unser (trivialer) Satz sagt also folgendes aus: besteht die Substitutionsgruppe einer Differentialgleichung aus dem direkten Produkt mehrerer Substitutionsgruppen (die eine Gruppe sei z. B. die Vertauschung der Elektronen untereinander, die andere etwa die der Wasserstoffkerne), läßt also die Differentialgleichung zwei vertauschbare Substitutionsgruppen zu, so definiert jedes Paar von irreduziblen Darstellungen der beiden Gruppen eine irreduzible Darstellung der ganzen Gruppe. Diese Darstellung, sowie die Terme mit diesen Darstellungen, benennt man dann zweckmäßig so, daß man die Zeichen beider Darstellungen nebeneinander fügt.

Aus den Formeln (9), (9 a) liest man nun auch leicht ab — da alle $({}^{\nu}a^{E}_{ik})$ sowie $({}^{\mu}b^{E}_{ik})$ Einheitsmatrizen sind —, daß die ψ sich bei einer Substitution der einen Untergruppe so transformieren, wie wenn diese Untergruppe allein da wäre.

Spezieller Teil.

11. Wir werden jetzt die Substitutionsgruppe unseres Eigenwertproblems aufsuchen.

Es gehören folgende Substitutionen in diese Gruppe:

I. Auf alle Fälle das Vertauschen aller Koordinaten aller Elektronen.

II. Ebenfalls auf alle Fälle das Vertauschen anderer gleichwertiger Teilchen.

---

[1]) l. c.
[2]) Ebenda, Satz XIII.

Diese beiden Gruppen sind Permutationsgruppen oder, wie man sie auch nennt, symmetrische Gruppen. Ihre irreduziblen Darstellungen sind bekannt [1]).

IIIa [1]). Im feldlosen Falle ist der Raum isotrop. Ich kann also das ganze System von einem anderen, zum ursprünglichen beliebig verdrehten, Koordinatensystem betrachten und kann dieses Koordinatensystem auch noch spiegeln. Diese Gruppe ist also die dreidimensionale Drehspiegelungsgruppe, ihre Substitutionen stehen in (A). Ihre irreduziblen Darstellungen sind ebenfalls bekannt; es existieren zwei Darstellungen von der Dimension $2l+1$ (wo l eine nicht negative ganze Zahl ist), die in den Matrizen, die reinen Drehungen zugeordnet sind, übereinstimmen. Der reinen Spiegelung durch den Ursprungspunkt entspricht bei der einen Darstellung eine Diagonalmatrix mit lauter Gliedern -1^l, wir nennen diese die „normale“ Darstellung, bei der zweiten eine Diagonalmatrix mit lauter Gliedern -1^{l+1}, wir nennen diese die „gespiegelte“ Darstellung [2]).

IIIb. Im Falle des elektrischen Feldes wird die Isotropie des Raumes aufgehoben. Das Koordinatensystem kann bloß um die Achse des elektrischen Feldes gedreht werden und außerdem in einer zum Felde parallelen Ebene gespiegelt. Es bleibt uns also nur eine zweidimensionale Drehspiegelungsgruppe. Sie hat zwei Darstellungen der Dimension 1, unendlich viele der Dimension 2. Der reinen Verdrehung um einen Winkel α entsprechen dabei die Matrizen

$$(1)^{3)},\quad (1)^{4)},\quad \begin{pmatrix} e^{i\alpha} & 0 \\ 0 & e^{-i\alpha} \end{pmatrix}, \begin{pmatrix} e^{2i\alpha} & 0 \\ 0 & e^{-2i\alpha} \end{pmatrix}, \begin{pmatrix} e^{3i\alpha} & 0 \\ 0 & e^{-3i\alpha} \end{pmatrix} \ldots,$$

der Spiegelung in der Ebene durch die Feldachse

$$(1)^{3)},\ (-1)^{4)},\quad \begin{pmatrix} 0 & 1 \\ 1 & 0 \end{pmatrix}, \quad \begin{pmatrix} 0 & 1 \\ 1 & 0 \end{pmatrix}, \quad \begin{pmatrix} 0 & 1 \\ 1 & 0 \end{pmatrix} \ldots$$

IIIc. Im Falle des magnetischen Feldes kann man das Koordinatensystem um die Feldachse drehen und in der Ebene senkrecht zu dieser spiegeln. Dies ist ein direktes Produkt einer zweidimensionalen Drehgruppe mit einer Spiegelung.

In den irreduziblen Darstellungen der zweidimensionalen Drehgruppe entsprechen einer Verdrehung um den Winkel α die Matrizen

$$(1),\ (e^{i\alpha}),\ (e^{-i\alpha}),\ (e^{2i\alpha}),\ (e^{-2i\alpha}) \ldots$$

---

[1]) Vgl. J. Schur, l. c. H. Weyl, l. c.
[2]) Diese Unterscheidung wird sich als zweckmäßig erweisen.
[3]) Diese Darstellung werden wir normal nennen.
[4]) Diese Darstellung werden wir gespiegelt nennen.

In den beiden Darstellungen der Spiegelung entsprechen einer solchen die Matrizen

$$(1),\ (-1).$$

In den Darstellungen der Gruppe IIIc entsprechen also (Punkt 10) einer Drehung um den Winkel α

$$(1),\quad (1),\quad (e^{i\alpha}),\ (e^{i\alpha}),\ (e^{-i\alpha}),\ (e^{-i\alpha}),\ (e^{2i\alpha}),\ (e^{2i\alpha}),\ (e^{-2i\alpha})\ldots,$$

der Spiegelung in der zur Achse des Feldes senkrechten Ebene die Matrizen

$$(1),\ (-1),\ (1),\ (-1),\quad (1),\quad (-1),\quad (1),\quad (-1),\quad (1)\ldots$$

Der Fall, daß beide Felder vorhanden sind, wird sich als nicht mehr wesentlich erweisen.

Da nun die Gruppen I und II sowohl untereinander, wie mit jeder der Gruppen IIIa, IIIb, IIIc vertauschbar sind, können wir die Substitutionsgruppe der Differentialgleichung erhalten, indem wir das direkte Produkt der Gruppen I und II mit derjenigen Gruppe III bilden, die in Frage kommt.

12. Zunächst betrachten wir den Fall gekreuzter elektrischer und magnetischer Felder, um die Wirkung der Gruppen III ganz auszuschließen.

Wäre nur die Gruppe I vorhanden, so würde im Falle von n Elektronen jeder Aufteilung der Zahl n in ganzzahlige Summanden (wobei jeder Summand größer oder gleich dem vorangehenden sein muß) eine Darstellung entsprechen. Sind außerdem n_1 Teilchen der Sorte (1) (etwa Protonen), n_2 Teilchen der Sorte (2) usw. da, so muß man im Sinne des Punktes 10 jede Aufteilung der Zahl n mit jeder Aufteilung der Zahl n_1 und jeder Aufteilung der Zahl n_2 usw. kombinieren, um alle irreduziblen Darstellungen zu erhalten. Wegen 9. werden unendlich viele Eigenwerte jeder Darstellungseigenschaft existieren. Daß keine Interkombinationen zwischen Termen mit verschiedenen Darstellungen vorkommen, ist einfach eine Folge von (7).

Es werden aber nicht alle Eigenwerte in der Natur als Terme realisiert sein. Vielmehr ist z. B. bei Elektronen am einfachsten zu fordern, daß bei adiabatischem Verschwindenlassen der Wechselwirkung zwischen den Elektronen nur solche Zustände entstehen sollen, die höchstens zwei Elektronen auf einer Bahn enthalten. Dies sind diejenigen Termsysteme, bei denen die Zahl n in lauter 1 und 2 zerlegt wird [1]).

[1]) W. Heisenberg (ZS. f. Phys. 41, 239, 1927) leitet diese Termsysteme ab, indem er davon ausgeht, daß die Wirkung der Elektronenrotation durch neue

Wir entnehmen nun mit Heisenberg[1]) der Erfahrung, daß ein Term bei einem Atom zu einer Multiplizität gehört, die um 1 größer ist als die Anzahl der 1 in der Zerlegung von n in Summanden.

Bei H	$1 = 1$		Dublett
„ He	$2 = 2$		Singulett
„ „	$2 = 1 + 1$		Triplett
„ Li	$3 = 1 + 2$		Dublett
„ „	$3 = 1 + 1 + 1$		Quartett
„ Be	$4 = 2 + 2$		Singulett
„ „	$4 = 1 + 1 + 2$		Triplett
„ „	$4 = 1 + 1 + 1 + 1$		Quintett

usw.

Wie die Auswahl der in der Natur vorkommenden Termsysteme bei Protonen usw. ist, kann vorläufig nur durch Vergleich mit der Erfahrung entschieden werden, wie insbesondere in der Diskussion dieses Themas bei F. Hund[2]) auseinandergesetzt ist[3]).

13. Wir gehen nun zu dem Falle über, wo auf unser System keine Kraft wirkt. Dann sind die Darstellungen des IIIa mit den Darstellungen I und II zu kombinieren.

Wir müssen nun die Darstellungen der dreidimensionalen Drehgruppe etwas genauer betrachten. Dazu führen wir die Parameterdarstellung von Euler ein. Die Verdrehung, die den Bogen ▬ in den

---

Eigenfunktionen, und zwar entsprechend den zwei Einstellungsmöglichkeiten des Elektrons, zwei Eigenfunktionen beschrieben wird. Dann sucht er diejenigen Termsysteme aus, die durch zwei Funktionen antisymmetrisiert werden können. Diese Vorschrift führt genau zu den im Text angegebenen Termsystemen. Ich kann davon absehen näheres hierüber mitzuteilen, da Herr F. Hund unabhängig von mir nach einer etwas anderen Methode zu demselben Ergebnis gekommen ist und seine Resultate bald in dieser Zeitschrift erscheinen.

[1]) l. c.

[2]) ZS. f. Phys. **42**, 93, 1927.

[3]) Ich möchte an dieser Stelle noch eine Bemerkung zur Frage der Bose-Einsteinschen Statistik machen, soweit sie die Gasentartung betrifft. Ob in einem Gase die Bose-Einsteinsche oder die Fermi-Diracsche Theorie zu Recht besteht, hängt lediglich davon ab (W. Pauli jr., ZS. f. Phys. **41**, 81, 1927; siehe auch R. H. Fowler, Proc. Roy. Soc. (A) **113**, 432, 1926), ob bei der Vertauschung zweier Atome bzw. Moleküle die Eigenfunktion ungeändert bleibt oder ihr Vorzeichen umkehrt. Dies läßt sich mit großer Wahrscheinlichkeit für Moleküle, die aus zwei gleichen Atomen bestehen, angeben. Wie immer nämlich das allgemeine Gesetz sein mag, das den Vorzeichenwechsel bei dem Austausch von Elektronen und etwa von Stickstoffkernen regelt, wenn man zwei N_2 miteinander vertauscht, kann sich am Ende das Vorzeichen nicht geändert haben, weil ja jede Operation zweimal ausgeführt worden ist. In solchen Fällen wenigstens besteht also die Einsteinsche Theorie der Gasentartung höchstwahrscheinlich zu Recht. Natürlich gilt dies nicht für Elektronen.

Bogen — · — · — überführt, kennzeichnen wir mit den drei Eulerschen Winkeln α, β, γ. Sie ist aus einer Drehung um die Z-Achse mit dem Winkel γ, um die X-Achse mit β und aus noch einer Drehung um die Z-Achse mit dem Winkel α zusammengesetzt. Das Matrizenelement, das in der $2l+1$-dimensionalen Darstellung in der j-ten Zeile und der k-ten Spalte steht, bezeichnen wir mit D^l_{jk} (j und k laufen von $-l$ bis $+l$). Wir betrachten diejenige Form der Darstellung, die als Darstellung der zweidimensionalen Drehgruppe um die Z-Achse ausreduziert und außerdem hermitisch ist. D^l_{jk} hat die Form

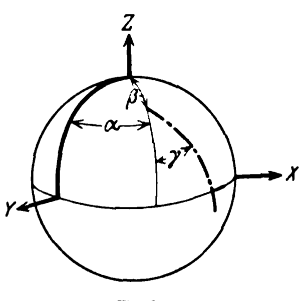


Fig. 1.

$$D^l_{jk}(\alpha, \beta, \gamma) = e^{ij\alpha}\, d^l_{jk}(\beta)\, e^{ik\gamma}, \tag{10}$$

$d^l_{jk}(\beta)$ ist reell, und es gilt

$$\begin{aligned} d^l_{jk}(\beta) &= (-1)^{j+k} d^l_{jk}(-\beta) = (-1)^{j+k} d^l_{kj}(\beta) \\ &= d^l_{kj}(-\beta) = (-1)^{j+k} d_{-j,-k}(\beta). \end{aligned} \tag{11}$$

Für später merken wir uns die Rekursionsformeln an:

$$D^{l+1}_{jk}\frac{\sqrt{(l+1)^2-j^2}\sqrt{(l+1)^2-k^2}}{(2l+1)(l+1)} - D^l_{jk}\cos\beta + D^{l-1}_{jk}\frac{\sqrt{l^2-j^2}\sqrt{l^2-k^2}}{(2l+1)l} = 0, \tag{12}$$

$$D^{l+1}_{j-1,k}\frac{\sqrt{l-j+1}\sqrt{l-j+2}\sqrt{(l+1)^2-k^2}}{(2l+1)(l+1)} - D^l_{jk}\sin\beta\, e^{-i\alpha} - D^{l-1}_{j-1,k}\frac{\sqrt{l+j}\sqrt{l+j-1}\sqrt{l^2-k^2}}{(2l+1)l} = 0, \tag{12a}$$

$$D^{l+1}_{j+1,k}\frac{\sqrt{l+j+1}\sqrt{l+j+2}\sqrt{(l+1)^2-k^2}}{(2l+1)(l+1)} + D^l_{jk}\sin\beta\, e^{i\alpha} - D^{l-1}_{j+1,k}\frac{\sqrt{l-j-1}\sqrt{l-j}\sqrt{l^2-k^2}}{(2l+1)l} = 0. \tag{12b}$$

Wrong! See Z.f.P. 45, 601.

Durch (11) gehen aus ihnen weitere hervor.

Es seien noch die ersten zwei Darstellungen für reine Drehung explizite hergeschrieben. Die „normalen“ und „gespiegelten“ Darstellungen der Drehspiegelungsgruppe ergeben sich daraus gemäß Punkt 11.

$$(1),\quad \begin{pmatrix} e^{-i\alpha}\dfrac{1+\cos\beta}{2}e^{-i\gamma}, & e^{-i\alpha}\dfrac{\sin\beta}{\sqrt{2}}, & e^{-i\alpha}\dfrac{1-\cos\beta}{2}e^{i\gamma}, \\ -\dfrac{\sin\beta}{\sqrt{2}}e^{-i\gamma}, & \cos\beta, & \dfrac{\sin\beta}{\sqrt{2}}e^{i\gamma}, \\ e^{i\alpha}\dfrac{1-\cos\beta}{2}e^{-i\gamma}, & e^{i\alpha}\dfrac{\sin\beta}{\sqrt{2}}, & e^{i\alpha}\dfrac{1+\cos\beta}{2}e^{i\gamma}. \end{pmatrix}.$$

14. Ich will nun $2l+1$ Funktionen finden:

$$f_{-l}(x_1, y_1, z_1 \ldots x_n, y_n, z_n), \quad f_{-l+1}(x_1, y_1, z_1 \ldots x_n, y_n, z_n) \ldots, \quad f_l(x_1, y_1, z_1 \ldots x_n, y_n, z_n),$$

die sich bei der Substitution (A) nach Maßgabe der $2l+1$-dimensionalen irreduziblen Darstellung der dreidimensionalen Drehgruppe transformieren, für die also gilt

$$f_\varkappa(x_1', y_1', z_1' \ldots x_n', y_n', z_n') = \sum_\lambda D^l_{\varkappa\lambda} f_\lambda(x_1, y_1, z_1 \ldots x_n, y_n, z_n), \tag{13}$$

worin für $x_1', y_1', z_1' \ldots x_n', y_n', z_n'$ die Werte aus (A) zu entnehmen sind.

Ich betrachte die Funktionen an der Überfläche $x_1 = y_1 = x_2 = 0$. An dieser Überfläche sind die Funktionen durch die gegenseitige Konfiguration der Teilchen bestimmt, während die Lage der ganzen Konfiguration im Raume vorgeschrieben ist, ich nenne sie die Lage B. Für die Koordinaten, die die gegenseitige Konfiguration beschreiben, schreibe ich g. Die Werte der Funktionen f_{-l} bis f_l an dieser Überfläche bezeichne ich mit $\chi_{-l}(g), \chi_{-l+1}(g), \chi_{-l+2}(g) \ldots \chi_l(g)$. Die Funktion $f_\varkappa(x_1, y_2, z_1 \ldots x_n, y_n, z_n)$ ist dann wegen (13)

$$f_\varkappa(x_1, y_1, z_1 \ldots x_n, y_n, z_n) = \sum_\lambda D^l_{\varkappa\lambda}(\alpha, \beta, \gamma)\,\chi_\lambda(g), \tag{13a}$$

wo α das Azimut des ersten Elektrons, β sein Polabstand und γ der Winkel zwischen den Ebenen Zr_1 und $r_1 r_2$ ist [1]). Umgekehrt bestimme ich die $\chi_\lambda(g)$ ganz beliebig, so haben die in (13a) definierten Funktionen $f_\varkappa$ die verlangte Transformationseigenschaft (13).

Sollen die $f_\varkappa$ die normale Darstellungseigenschaft der Drehspiegelungsgruppe haben, so muß

$$f_\varkappa(-x_1, -y_1, -z_1 \cdots -x_n, -y_n, -z_n) = (-1)^l f_\varkappa(x_1, y_1, z_1 \cdots x_n, y_n, z_n) \tag{14}$$

sein, s[oll die D]arstellungseigenschaft die gespiegelte sein, so ist

$$f_\varkappa(\ldots -x_n, -y_n, -z_n) = -(-1)^l f_\varkappa(x_1, y_1, z_1 \cdots x_n, y_n, z_n). \tag{14a}$$

[...]us hervor, daß die $D(\alpha, \beta, \gamma)$ ein vollständiges Funktionen-[...]

Ist die Anzahl der Teilchen, die in die Differentialgleichung eingehen, mindestens gleich 3 (die gesamte Anzahl der Teilchen also mindestens gleich 4, da ein Teilchen wegen des Schwerpunktsatzes absepariert werden muß: z. B. gehen in die Gleichung des H-Atoms nur drei Koordinaten einem Teilchen entsprechend ein. Vgl. z. B. E. Fues, Ann. d. Phys. **80**, 367, 1926), so kann man beides erreichen, indem man etwa die χ in der Lage B nur dort willkürlich definiert, wo $x_3 > 0$ und die Werte für $x_3 < 0$ durch die Gleichung (14) bzw. (14a) bestimmt. Im Falle von nur drei Teilchen (z. B. He) ist dies jedoch nicht möglich; dort kommen nur die normalen Darstellungen in Betracht.

Will man Funktionen bilden [1]), die sich bei der Vertauschung von Elektronen so benehmen, wie eine bestimmte in 11. I beschriebene Darstellung dies verlangt, so hat man lediglich die χ nur dort willkürlich zu definieren, wo $r_1 < r_2 < \cdots < r_n$ ist (r_i Abstand des i-ten Teilchens vom Schwerpunkt) und an den anderen Stellen die Funktionen mit Hilfe ihrer Darstellungseigenschaften (9), (9a) zu bestimmen.

Wegen 9. können wir hieraus schließen: Vom Li ab kommen in jedem Multiplettsystem Terme jeder in Punkt 11, IIIa beschriebenen Darstellungseigenschaft vor. Bei He und H kommen nur normale Terme vor.

Die Eigenfunktionen sind durch die Ausdrücke (13a) gegeben, die $\chi_\lambda(g)$ hängen nur von der gegenseitigen Konfiguration der Teilchen ab.

15. In diesem Punkte möchte ich die Auswahlregeln für die azimutale Quantenzahl ableiten [2]). Unter Intensität ist hier die „Stärke des Oszillators" zu verstehen, also die lineare Polarisation

$$\left|\int x\,\psi_i\,\psi_k\right|,$$

die höheren Momente von Heisenberg [3]) sind nicht in Betracht gezogen.

---

[1]) Es gilt dies nur, wenn ein Teilchen (bei uns der Kern) da ist, von dem nur ein Exemplar vorhanden ist und dessen Koordinaten man mit Hilfe des Schwerpunktsatzes absepariert.

[2]) M. Born, W. Heisenberg und P. Jordan erhielten bereits in ihrer Arbeit (ZS. f. Phys. **35**, 557, 1926) Resultate, die sich in vielen Punkten mit den hier folgenden decken. Insbesondere findet sich dort die Auswahlregel für die magnetische Quantenzahl m und auch die Intensitätsformel (18). Auch bei P. A. M. Dirac (Proc. Roy. Soc. **111**, 281, 1926) finden sich diese Formeln. Unsere Betrachtungen führen insofern etwas weiter, als wir auch einen Übergang mit $l_1 = l_2$ (dort $j_1 = j_2$) ausschließen können, wodurch die Deutung des l als azimutale Quantenzahl gesichert erscheint. Außerdem kann l (j) dort ganz- oder halbzahlige Werte annehmen; bei uns sind nur ganzzahlige Werte möglich. Für den Fall eines einzigen Elektrons findet sich dies auch bei L. Brillouin, Journ. de phys. et le Rad. **8**, 74, 1927.

[3]) ZS. f. Phys. **38**, 411, 1926.

Da wir die Wirkung des rotierenden Elektrons nicht berücksichtigen konnten, werden alle unsere „Multiplettsysteme“ (siehe Punkt 12) die Eigenschaften haben, die experimentell bei Singulettsystemen bekannt sind.

Die Dimensionen der Darstellungen der Drehgruppe sind $2l+1$. Die Zahl l nennen wir azimutale Quantenzahl, da folgendes gilt: l ändert sich bei einem Übergang um $+1$ oder -1. Alle anderen Übergänge sind verboten.

Es genügt, nachzuweisen, daß bei solchen verbotenen Übergängen die Polarisation, die vom ersten Elektron herrührt, verschwindet. Bezeichnen wir mit r_1, r_2 den Radiusvektor des ersten bzw. zweiten Elektrons, mit α, β Azimut und Polabstand von der Z-Achse des ersten, γ ist der Winkel der Ebenen Zr_1, $r_1 r_2$, so ist die $\varkappa$-te Eigenfunktion, die zu einem Term mit der azimutalen Quantenzahl l gehört, wegen (13a)

$$\sum_{\lambda} D^{l}_{\varkappa\lambda}(\alpha, \beta, \gamma)\, \chi_{\lambda}(g),$$

die $\varkappa'$-te Eigenfunktion mit der azimutalen Quantenzahl l'

$$\sum_{\lambda'} D^{l'}_{\varkappa'\lambda'}(\alpha, \beta, \gamma)\, \chi'_{\lambda'}(g).$$

Die Polarisation in der Z-Achse, die vom ersten Elektron herrührt,

$$\sum_{\lambda, \lambda'} \int D^{l}_{\varkappa\lambda}(\alpha, \beta, \gamma)\, \chi_{\lambda}(g)\, \overline{D^{l'}_{\varkappa'\lambda'}(\alpha, \beta, \gamma)}\, \overline{\chi'_{\lambda'}(g)}\, r_1 \cos\beta$$

oder wegen (12)

$$\sum_{\lambda, \lambda'} \int (D^{l+1}_{\varkappa\lambda} u_{\varkappa\lambda} + D^{l-1}_{\varkappa\lambda} v_{\varkappa\lambda})\, \chi_{\lambda}(g)\, \overline{D^{l'}_{\varkappa'\lambda'}}\, \overline{\chi'_{\lambda'}(g)}\, r_1,$$

$$u_{\varkappa\lambda} = \frac{\sqrt{(l+1)^2-\varkappa^2}\,\sqrt{(l+1)^2-\lambda^2}}{(2l+1)(l+1)}, \quad v_{\varkappa\lambda} = \frac{\sqrt{l^2-\varkappa^2}\,\sqrt{l^2-\lambda^2}}{(2l+1)\,l},$$

dies verschwindet schon bei der Integration über α, β, γ wegen (IIb), wenn weder $l+1 = l'$ noch $l-1 = l'$. Ähnlich die Polarisation in der X- und Y-Richtung.

Terme, zu denen eine normale Darstellung der Drehspiegelungsgruppe gehört, bezeichnen wir als normal, Terme, zu denen eine gespiegelte Darstellung gehört, als gespiegelt. Übergänge zwischen normalen und gespiegelten Termen kommen nicht vor.

Es genügt, dies für eine Änderung von l um ± 1 nachzuweisen, da andere Übergänge überhaupt nicht vorkommen. Die Polarisation in der Z-Richtung vom ersten Elektron ist (ψ^l normal, ψ^{l+1} gespiegelt)

$$\int \psi^{l}\, \overline{\psi^{l+1}}\, z_1.$$

Führen wir für x_i, y_i, z_i neue Integrationsvariable $-x_i$, $-y_i$, $-z_i$ ein, so ändert sich ψ^l mit dem Faktor $(-1)^l$; ψ^{l+1} mit dem Faktor $-(-1)^{l+1}$, z mit -1. Es ist also

$$\int \psi^l \overline{\psi^{l+1}} z_1 = -\int \psi^l \overline{\psi^{l+1}} z_1 = 0.$$

Dieser Satz wird sich als identisch mit der Laporteschen Regel erweisen. [Punkt 25] [1]).

16. Wirkung des elektrischen Feldes. Durch ein elektrisches Feld in der Z-Achse wird die Substitutionsgruppe unserer Differentialgleichung verkleinert. Wir müssen also im Sinne des achten Punktes verfahren und die Darstellung der dreidimensionalen Drehgruppe als Darstellung der zweidimensionalen (um die Z-Achse) ausreduzieren. In (11) ist die Darstellung schon in dieser Form angenommen worden. [Es gilt nämlich für $\beta = 0$

$$d^l_{\varkappa\lambda}(0) = \delta_{\varkappa\lambda},$$

wie schon daraus hervorgeht, daß $D^l_{\varkappa\lambda}(\alpha, \beta, \gamma)$ für $\alpha = \beta = \gamma = 0$ die Einheitsmatrix sein muß.] In den irreduziblen Bestandteilen von $D^l_{\varkappa\lambda}(\alpha, 0, 0)$, als Darstellung der zweidimensionalen Drehspiegelungsgruppe um die Z-Achse, sind also

$$(1),\quad \begin{pmatrix} e^{i\alpha} & 0 \\ 0 & e^{-i\alpha} \end{pmatrix},\quad \begin{pmatrix} e^{2i\alpha} & 0 \\ 0 & e^{-2i\alpha} \end{pmatrix}, \ldots, \quad \begin{pmatrix} e^{il\alpha} & 0 \\ 0 & e^{-il\alpha} \end{pmatrix}$$

die Matrizen für reine Drehung um den Winkel α; für die reine Spiegelung in der YZ-Ebene (nicht mehr durch den Koordinatenursprungspunkt!) haben wir, wenn die Darstellung normal war,

$$(1),\quad \begin{pmatrix} 0 & 1 \\ 1 & 0 \end{pmatrix},\quad \begin{pmatrix} 0 & 1 \\ 1 & 0 \end{pmatrix}, \ldots, \quad \begin{pmatrix} 0 & 1 \\ 1 & 0 \end{pmatrix}$$ [2]),

bei gespiegelter Darstellung

$$(-1),\quad \begin{pmatrix} 0 & 1 \\ 1 & 0 \end{pmatrix},\quad \begin{pmatrix} 0 & 1 \\ 1 & 0 \end{pmatrix}, \ldots, \quad \begin{pmatrix} 0 & 1 \\ 1 & 0 \end{pmatrix}$$ [2]) [3]).

Wir finden also: im homogenen elektrischen Felde spaltet ein Term mit der azimutalen Quantenzahl l in $l + 1$ Terme auf. Ein neuer Term

---

[1]) Vgl. F. Hund, Linienspektren usw., S. 132. Die Laportesche Regel soll also vom Li ab gelten.

[2]) Vgl. Fußnote 3 und 4, S. 636.

[3]) Die Matrizen $\begin{pmatrix} e^{i\varkappa\alpha} & 0 \\ 0 & e^{-i\varkappa\alpha} \end{pmatrix}$ und $\begin{pmatrix} 0 & -1 \\ -1 & 0 \end{pmatrix}$ gehen durch eine Ähnlichkeitstransformation in die Matrizen $\begin{pmatrix} e^{i\varkappa\alpha} & 0 \\ 0 & e^{-i\varkappa\alpha} \end{pmatrix}$ und $\begin{pmatrix} 0 & 1 \\ 1 & 0 \end{pmatrix}$ über.

ist einfach, und je nachdem der ursprüngliche Term normal oder gespiegelt war, normal oder gespiegelt, die anderen haben noch zwei Eigenfunktionen und unterscheiden sich in den beiden Fällen nicht in ihren Darstellungseigenschaften.

17. Größe der Aufspaltung und Auswahlregeln. Ein Term mit der Darstellung $\begin{pmatrix} e^{i m \alpha} & 0 \\ 0 & e^{-i m \alpha} \end{pmatrix}$ hat die elektrische Quantenzahl m. Bei einer Strahlung, bei der der elektrische Vektor parallel zum Felde ist, ändert sich m nicht (ein normaler Term geht in einen normalen, ein gespiegelter in einen gespiegelten über). Ist der elektrische Vektor der Strahlung senkrecht zum Feld, so kann sich m nur mit $+1$ oder -1 ändern. Wir sehen, daß die Auswahlregeln für schwache Felder durchbrochen sind: es kommt gar nicht mehr darauf an, aus was für einem Term der neue entstanden ist, nur die elektrische Quantenzahl m spielt eine Rolle.

18. Mehr Interesse beanspruchen die Verhältnisse in schwachen Feldern [1]), wo wir noch die Störungstheorie von Schrödinger anwenden können. Das Störungspotential ist

$$\sum_{i=1}^{n} \mathfrak{E}\, e\, z_i .$$

Ist keine zufällige Entartung vorhanden, so wird sich der Starkeffekt immer als quadratisch erweisen; wir müssen also, um zu einer Aufspaltung zu gelangen, bis zur zweiten Näherung vorschreiten.

Als linear unabhängige unter den $2l+1$ Eigenfunktionen mit der azimutalen Quantenzahl l nehmen wir diejenigen heraus, deren Darstellungseigenschaft sich in der Form (11) schreiben läßt: sie haben die Gestalt (13a). Die Eigenfunktionen numerieren wir so, daß wir die azimutale Quantenzahl und die laufende Nummer des Terms mit dieser azimutalen Quantenzahl als oberen Index, die Nummer der Eigenfunktion, die zu diesem Term gehört, als unteren Index hinzufügen. Die oberen Indizes sind also bei allen Eigenfunktionen, die zu demselben Term gehören, dieselben, während der untere Index von $-l$ bis $+l$ läuft.

Für die Störungstheorie brauchen wir Integrale der Gestalt

$$(l_1\, s_1\, m_1;\; l_2\, s_2\, m_2)_1 = \int z_1\, \Psi_{m_1}^{l_1 s_1}\, \overline{\Psi_{m_2}^{l_2 s_2}} = \int r_1 \cos\beta\, \Psi_{m_1}^{l_1 s_1}\, \overline{\Psi_{m_2}^{l_2 s_2}} \qquad (15)$$

(da das i-te Elektron von dem ersten in keiner Weise bevorzugt ist, rechnen wir immer mit dem ersten).

---

[1]) Vgl. auch A. Unsöld, Beiträge zur Quantenmechanik der Atome. Ann. d. Phys. 82, 355, 1927, § 10.



Zur Berechnung setzen wir (13a) in (15) ein:

$$(l_1 s_1 m_1;\, l_2 s_2 m_2)_1 = \sum_{\lambda_1, \lambda_2} \int D^{l_1}_{m_1 \lambda_1} \chi^{l_1 s_1}_{\lambda_1}(g)\, \overline{D^{l_2}_{m_2 \lambda_2} \chi^{l_2 s_2}_{\lambda_2}}(g)\, r_1 \cos\beta \qquad (15\,\text{a})$$

und beachten (12), wodurch wir $D^{l_2}_{m_2 \lambda_2}(\alpha, \beta, \gamma)\cos\beta$ durch $D^{l_2+1}_{m_2 \lambda_2}(\alpha, \beta, \gamma)$ und $D^{l_2-1}_{m_2 \lambda_2}(\alpha, \beta, \gamma)$ ausdrücken. Dann führen wir die Integration über α, β und γ (d. h. über alle Lagen im Raume bei gleicher gegenseitiger Konfiguration der Teilchen) mit Hilfe von Ib und IIb aus, indem wir

$$\int D^{l_1}_{m_1 \lambda_1}(\alpha, \beta, \gamma)\, D^{k}_{m_2 \lambda_2}(\alpha, \beta, \gamma) = c_{l_1} \delta_{l_1 k} \delta_{m_1 m_2} \delta_{\lambda_1 \lambda_2}$$

setzen und erhalten für (15a)

$$\sum_{\lambda_1, \lambda_2} \{u c_{l_1} \delta_{l_1, l_2+1} \delta_{m_1 m_2} \delta_{\lambda_1 \lambda_2} + v c_{l_1} \delta_{l_1, l_2-1} \delta_{m_1 m_2} \delta_{\lambda_1 \lambda_2}\}\, \chi^{l_1 s_1}_{\lambda_1}(g)\, \overline{\chi^{l_2 s_2}_{\lambda_2}}(g)\, r_1\, dg,$$

$$u = \frac{\sqrt{(l_2+1)^2 - m_2^2}\,\sqrt{(l_2+1)^2 - \lambda_2^2}}{(2 l_2 + 1)(l_2 + 1)}, \qquad v = \frac{\sqrt{l_2^2 - m_2^2}\,\sqrt{l_2^2 - \lambda_2^2}}{(2 l_2 + 1)\, l_2}.$$

Dies ist für $l_1 = l_2 + 1$, $m_1 = m_2$

$$(l_2 + 1, s_1, m_2;\, l_2 s_2 m_2)_1 = \sum_{\lambda_2} u\, c_{l_2+1} \int \chi^{l_2+1, s_1}_{\lambda_2}(g)\, \overline{\chi^{l_2 s_2}_{\lambda_2}(g)}\, r_1\, dg.$$

für $l_1 = l_2 - 1$, $m_1 = m_2$

$$(l_2 - 1, s_1 m_2;\, l_2 s_2 m_2)_1 = \sum_{\lambda_2} v\, c_{l_2-1} \int \chi^{l_2-1, s_1}_{\lambda_2}(g)\, \overline{\chi^{l_2 s_2}_{\lambda_2}(g)}\, r_1\, dg.$$

Wir können noch die Abhängigkeit von m — auf die es uns allein ankommt — besser zum Ausdruck bringen, indem wir für $l_1 = l_2 + 1$, $m_2 = m_1$

$$(l_1 s_1 m_1;\, l_1 - 1, s_2, m_1)_1 = \sqrt{l_1^2 - m_1^2}\, C_{l_1 s_1 s_2} \qquad (16\,\text{a})$$

für $l_1 = l_2 - 1$, $m_2 = m_1$

$$(l_1 s_1 m_1;\, l_1 + 1, s_2, m_1)_1 = \sqrt{(l_1+1)^2 - m_1^2}\, C'_{l_1 s_1 s_2} \qquad (16\,\text{b})$$

für $m_1 \neq m_2$ und für $|l_1 - l_2| \neq 1$

$$(l_1 s_1 m_1;\, l_2 s_2 m_2)_1 = 0, \quad m_1 \neq m_2 \qquad (16\,\text{c})$$

$$(l_1 s_1 m_1;\, l_2 s_2 m_1)_1 = 0, \quad |l_1 - l_2| \neq 1. \qquad (16\,\text{d})$$

Ist der eine Term normal, der andere gespiegelt, so gilt offenbar auf alle Fälle

$$(l_1 s_1 m_1;\, l_2, s_2, m_2)_1 = 0. \qquad (16\,\text{e})$$

In diesen Formeln hängt $C_{l_1 s_1 s_2}$ und $C'_{l_1 s_1 s_2}$ nicht mehr von m_1 ab. Da diese Formeln (16a), (16b), (16c), (16d) und (16e) nicht nur für das erste, sondern für alle Elektronen gelten, gelten sie auch für die Summe $\sum_i (l_1 s_1 m_1;\, l_2 s_2 m_2)_i$, nur daß die Zahlen $C_{l_1 s_1 s_2}$ und $C'_{l_1 s_1 s_2}$ eine etwas andere Bedeutung haben.

Jetzt können wir die Schrödingersche Störungstheorie anwenden. Für den linearen Effekt kommen hierbei — solange keine zufällige Entartung auftritt — nur Ausdrücke der Art

$$(l_1 s_1 m_1;\ l_1 s_2 m_2)$$

in Frage. Diese verschwinden aber wegen (16d). Es ist nur ein quadratischer Effekt zu erwarten.

Die Existenz eines linearen Effekts hängt also (z. B. bei dem Wasserstoffatom) mit einer zufälligen Entartung zusammen. Auch in der älteren Theorie war dies ähnlich der Fall.

Wir können noch das quadratische Glied berechnen. Die Verschiebung des Eigenwerts, der zu der Eigenfunktion $\Psi_{m_1}^{l_1 s_1}$ gehört, ist

$$\Delta E_{l_1 s_1 m_1} = \mathfrak{E}^2 e^2 \sum_{l_2 s_2 m_2} \frac{(l_1 s_1 m_1;\ l_2 s_2 m_2)^2}{E_{l_1 s_1} - E_{l_2 s_2}}$$

oder wegen (16c), (16d) und (16a), (16b)

$$\Delta E_{l_1 s_1 m_1} = \mathfrak{E}^2 \{(l_1^2 - m_1^2) A' + ((l_1 + 1)^2 - m_1^2) B'\}$$

wo A' und B' nicht mehr von m abhängen. Anders geschrieben

$$\Delta E_{l s m} = \mathfrak{E}^2 (A_{l s} - B_{l s} m^2). \tag{17}$$

Die Zusatzenergie ist für die m-te und $-m$-te Eigenfunktion dieselbe, was ja auch natürlich ist, da diese Entartung selbst bei einem starken Feld (Punkt 16) nicht aufgehoben wird. Die absolute Größe der Verschiebung und Aufspaltung (A und B) läßt sich nicht allgemein angeben, jedoch gibt unsere Formel (17) das Bild der Aufspaltung an.

Dieselbe Abhängigkeit von m findet sich auch bei R. Becker[1]), dessen Theorie auch eine sehr gute Abschätzung von A und B ermöglicht. Auf Grund der Quantenmechanik hat seine Rechnung A. Unsöld[2]) wiederholt, der im wesentlichen zu derselben Formel gelangt.

Unsere Formel (17) muß — wenigstens für Singulettsysteme — etwa ebenso genau gelten wie z. B. die Formeln für die Aufspaltung bei dem Zeemaneffekt. Leider ist sie am experimentellen Material vorläufig nicht zu prüfen, da man bisher eine wirkliche Aufspaltung (außer natürlich bei H) kaum erreicht hat.

In der Fig. 2 ist das Bild eines solchen Effekts schematisch aufgezeichnet. Bei den vier aufgezeichneten Termen (ein S-, P-, D- und B-Term) sind die Linien mit $m = 0$ untereinander gezeichnet, und die $B_{l s}$ sind bei allen vieren gleich groß angenommen, was in Wirklichkeit

---

[1]) ZS. f. Phys. 9, 332, 1922.
[2]) l. c.

natürlich nicht der Fall sein wird. Die gestrichelten Linien bedeuten Übergänge, die Zahlen auf ihnen sind Intensitäten.

19. Ich möchte noch kurz auf die Verhältnisse im magnetischen Felde eingehen. Zu diesem Zwecke muß man wieder die Überlegungen des Punktes 8 heranziehen.

Ein Term habe die azimutale Quantenzahl l und gehöre zu einem Multiplettsystem M. Bis kein Feld da ist, ist die Substitutionsgruppe der Differentialgleichung (vgl. Punkt 11) das direkte Produkt der dreidimensionalen Drehspiegelungsgruppe IIIa mit der symmetrischen Gruppe I. Die Darstellung unseres Termes entsteht, indem wir die Darstellung, die zum Multiplettsystem M gehört, mit der $2l+1$ dimensionalen Darstellung der Drehgruppe kombinieren. Ich nehme die letztere Darstellung in der Form (11) an und das entstehende magnetische Feld in der Richtung der Z-Achse. Unsere Darstellung ist dann als Darstellung des direkten Produkts der symmetrischen Gruppe I mit der Gruppe IIIc bereits ausreduziert. Sie hat $2l+1$ irreduzible Bestandteile. Diese sind zusammengesetzt aus derjenigen Darstellung der Gruppe I, die zu unserem Multiplettsystem gehört, mit einer der folgenden Darstellungen von IIIc

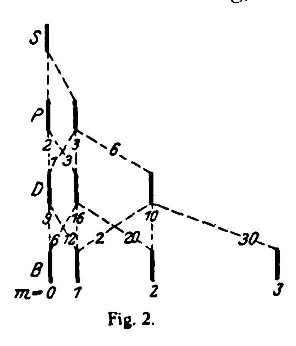


Fig. 2.

$$(e^{-il\alpha}),\ (e^{-i(l-1)\alpha})\ \ldots\ (e^{-i\alpha}),\ (1),\ (e^{i\alpha})\ \ldots\ (e^{il\alpha})$$

für eine Drehung. Diese $2l+1$ Darstellungen sind die Darstellungseigenschaften der entstandenen $2l+1$ Terme.

Dieses Resultat ist von der speziellen Gestalt der Schrödingerschen Gleichung sowie von der Darstellungseigenschaft der Gruppe I, die zu unserem Multiplettsystem M gehört, wesentlich unabhängig. Trotzdem zeigt es sich, daß die Aufspaltung immer in eine ungerade Anzahl von Komponenten eintritt, was bekanntlich der Erfahrung bei Dublett-, Quartett- usw. Systemen widerspricht. Diese Schwierigkeit tritt natürlich nicht nur an dieser Stelle auf; sie ist aber hier am krassesten zu formulieren. Es scheint mir, daß hier zur Erklärung der Verhältnisse noch ein wesentlicher Punkt fehlt.

20. Wir könnten nun — ebenso wie bei dem Starkeffekt — durch Berücksichtigung der speziellen Gestalt der Schrödingerschen Gleichung (in der allerdings das rotierende Elektron auf keine Weise



berücksichtigt ist) eine Aufspaltungsformel erhalten. Es würde sich[1]) — wie zu erwarten — die für Singulettsysteme gültige Formel des normalen Zeemaneffekts ergeben (Aufspaltungsfaktor $g = 1$). Ebenso könnten wir die Auswahlregel im beliebig starken Feld berechnen, was allerdings ein etwas komplizierteres Resultat ergibt. Für schwache Felder stehen die Integrale für die Intensitäten der π-Komponenten fertig in (16a) oder (16b) da, die Intensitäten der σ-Komponenten ergeben sich ebenso einfach durch Anwendung der Formel (12a) und (12b). Wenn wir die magnetische Quantenzahl mit m bezeichnen, so gilt für einen Übergang

$$\left.\begin{array}{lll} & & \text{Relative Intensitäten} \\ l,\, m \rightarrow l+1.\, m & (\pi\text{-Komponente}) & (l+1)^2 - m^2 \\ l,\, m \rightarrow l+1,\, m+1 & (\sigma\text{-Komponente}) & \frac{1}{2}(l+1+m)(l+2+m) \\ l,\, m \rightarrow l+1,\, m-1 & (\sigma\text{-Komponente}) & \frac{1}{2}(l+1-m)(l+2-m) \end{array}\right\} \quad (18)$$

Auch diese Formeln gelten für Singulettsysteme.

21. Als vorletzten Punkt unserer Überlegungen behandeln wir das sukzessive Einfangen von Elektronen von einem Ion. Wir werden hierbei von dem im wesentlichen von Heisenberg (l. c.) gegebenen Schema der Zuordnung der Darstellungen zu Multiplettsystemen ausgehen, die in Punkt 12 beschrieben ist.

Unsere Aufgabe besteht eigentlich aus zwei Teilen. Im ersten Teil[2]) gehen wir von einem „ungestörten“ System aus, in dem keine Wechselwirkung zwischen den Elektronen vorhanden ist und diese nur unter der Einwirkung des Kerns stehen. Dann sind die Eigenfunktionen Produkte von Funktionen der Koordinaten nur je eines Elektrons, oder lineare Kombinationen solcher Produkte. Es läßt sich dann jedem Elektron i eine Hauptquantenzahl N_i und eine Azimutalquantenzahl l_i zuordnen. Wir fragen nun, was für Terme (Multiplettsystem und Azimutalquantenzahl l des Atoms) aus diesem Term entstehen, wenn wir die Wechselwirkung zwischen den Elektronen langsam, als Störung angewachsen denken. Wir haben also zu jedem Elektron eine Azimutalquantenzahl zugeordnet und fragen, wie sich diese zu der gesamten azimutalen Quantenzahl des Atoms zusammensetzen. Dieser Teil der Aufgabe läßt sich auch ganz formal erledigen; ich werde indessen hier eine etwas andere Behandlung wählen.

---

[1]) Siehe auch M. Born und P. Jordan, ZS. f. Phys. **34**, 858, 1925, und E. Schrödinger, Ann. d. Phys. **81**, 139, 1926.

[2]) Vgl. F. Hund, Linienspektren usw. §§ 24, 25.

Die zweite Frage[1]) betrifft die Zuordnung der einzelnen Seriengrenzen des Atoms zu Termen des Ions. Es ist mir leider nicht gelungen, diese Aufgabe in dieser Allgemeinheit zu lösen, obwohl es mit den hier entwickelten Methoden durchaus möglich sein muß. Ich verzichte daher auf die Behandlung dieser Frage.

22. Wir müssen hier eine kleine Hilfsbetrachtung einschalten. Es sei ein System von n gleichen Teilchen gegeben, die alle unter der Wirkung einer Kraft stehen (man denke an die n Elektronen des Atoms, wobei die Wechselwirkung vernachlässigt ist). Die Eigenfunktionen dieses Systems sind Produkte von Eigenfunktionen der einzelnen Teilchen, oder Summen solcher Produkte. Insbesondere betrachten wir einen Zustand, in dem d Bahnen doppelt besetzt sind, alle anderen einfach. Zu einem Term gehören dann $\frac{n!}{2^d}$ Eigenfunktionen. Lassen wir nun die Wechselwirkung zwischen den Teilchen eintreten, so spalten die Terme im allgemeinen auf, und es entstehen solche, deren Darstellungen für Substitutionsgruppen der Art I irreduzibel sind. Die Frage ist nun, wieviel Terme einer bestimmten Darstellungseigenschaft aus einem bestimmten, „ungestörten" Term entstehen. Das Problem wurde für den Fall $d = 0$ bereits in einer vorangehenden Mitteilung gelöst[2]), die $N_{\lambda_1 \lambda_2 \ldots \lambda_\varrho}$ geben die Zahlen der Terme an, die zu der Darstellung λ_1 $\lambda_2, \ldots \lambda_\varrho$ gehören ($\lambda_1 + \lambda_2 + \cdots + \lambda_\varrho = n$). Im allgemeinen ist das Problem etwas verwickelter, glücklicherweise interessieren uns aber nur diejenigen Termsysteme (vgl. Punkt 12), bei denen in der partitio nur die Zahlen 1 und 2 vorkommen. Die Anzahl der Zweier bezeichnen wir mit z, die Anzahl der Einser ist dann $n - 2z$, die Multiplizität des Terms $n - 2z + 1$.

Das Resultat der Rechnung, die ich nicht anführen möchte (sie ist mit der für $d = 0$ vollkommen analog, nur erfordert sie etwas mehr Rechenarbeit), ist folgendes: Aus einem ungestörten Term mit d doppelt besetzten Bahnen entstehen

$$\binom{n-2d}{z-d} - \binom{n-2d}{z-d-1} \tag{19}$$

Terme der Multiplizität $n - 2z + 1$.

---

[1]) Vgl. F. Hund, Linienspektren usw. § 39.

[2]) E. Wigner, ZS. f. Phys. 40, 883, 1927.

Diese Formel gilt natürlich auch für $d = 0$ und ist in diesem Falle — wie man sich leicht überzeugt — mit der Formel für $N_{\lambda_1 \lambda_2 \ldots \lambda_\varrho}$ identisch, wenn nämlich alle λ gleich 1 oder 2 sind.

23. Wir betrachten nunmehr ein „ungestörtes" Atom mit n Elektronen mit den Hauptquantenzahlen $N_1, N_2, \ldots, N_n$ und den Azimutalquantenzahlen $l_1, l_2, \ldots, l_n$. Die direkte Berechnung der Aufspaltung der Eigenwerte ist zwar durchaus möglich, doch kommt man einfacher zum Ziele, wenn man sich ein schwaches magnetisches Feld angelegt denkt und so den $2 l_i + 1$fachen Term des $i$ten Elektrons in $2 l_i + 1$ Terme zerlegt. Dann ist unsere Aufgabe einfach die: Ein Elektron ist auf einer der $2 l_1 + 1$ Bahnen N_1, l_1, m_1 (m_1 läuft von $-l_1$ bis $+l_1$), ein zweites auf einer der $2 l_2 + 1$ Bahnen N_2, l_2, m_2 usw. und schließlich ein Elektron auf einer der $2 l_n + 1$ Bahnen N_n, l_n, m_n (m_n läuft von $-l_n$ bis $+l_n$). Es ist nun zu beachten, daß die magnetische Quantenzahl m des Atoms aufgebaut aus Elektronen mit den magnetischen Quantenzahlen $m_1, m_2, \ldots, m_n$ gleich $m_1 + m_2 + \cdots m_n$ ist. Die Eigenfunktion des Atoms ist nämlich das Produkt der Eigenfunktionen der Elektronen, diese multiplizieren sich bei einer Drehung mit dem Winkel α um die magnetische Feldachse mit $e^{i m_1 \alpha}, e^{i m_2 \alpha}, \ldots, e^{i m_n \alpha}$, die Eigenfunktion des Atoms also mit $e^{i (m_1 + m_2 + \cdots m_n) \alpha}$.

Hiernach können wir alle etwa $(2 l_1 + 1)(2 l_2 + 1) \ldots (2 l_n + 1)$ Zustände separat betrachten, die durch spezielle Wahl der $m_1, m_2, \ldots, m_n$ entstehen und auf alle separat das Ergebnis des vorangehenden Punktes anwenden. Dieses genügt offenbar, da Fälle, wo mehr als zwei Elektronen dieselben drei Zahlen N, l, m haben, für uns überhaupt ausscheiden (Punkt 12).

24. Ich möchte dies an einem Beispiel illustrieren. Es seien ein $1p$- und zwei $2p$-Elektronen vorhanden ($N_1 = 1$, $N_2 = N_3 = 2$, $l_1 = l_2 = l_3 = 1$). Die erste Spalte in Tabelle 1 repräsentiert durch die drei Striche ||| die drei Bahnen $N = 1$, $l = 1$, $m = -1, 0, +1$, in der zweiten Spalte sind die drei Striche die drei Zustände $N = 2$, $l = 1$, $m = -1, 0, +1$. Die Punkte auf den Strichen bedeuten Elektronen, die in diesem Zustand sind, d die Anzahl der doppelt besetzten Bahnen, m sind magnetische Quantenzahlen des Atoms, also $m_1 + m_2 + m_3$. Darunter stehen die Ausdrücke

$$\binom{n - 2d}{z - d} - \binom{n - 2d}{z - d - 1}, \tag{19}$$

Tabelle 1.

	$N=1,\ l=1$			$N=2,\ l=1$			d	$z = 0$, Quartett					$s = 1$, Dublett						
$m =$	-1	0	1	-1	0	1		-2	-1	0	1	2	-3	-2	-1	0	1	2	3
	•	–	–	••	–	–	1						1						
				•	•	–	0	1						2					
				•	–	•	0		1						2				
				–	••	–	1								1				
				–	•	•	0			1						2			
				–	–	••	1										1		
	–	•	–	••	–	–	1							1	1				
	und			•	•	–	0		1	1					2	2			
	–	–	•	•	–	•	0			1	1					2	2		
				–	••	–	1									1	1		
				–	•	•	0				1	1					2	2	
				–	–	••	1												1

die angeben, wieviel solche Terme entstehen. Es entsteht also ein Quartetterm mit $m = -2$, zwei mit $m = -1$, drei mit $m = 0$, zwei mit $m = 1$ und einer mit $m = 2$. Diese kann man nur in ein ${}^4D$, ${}^4P$, ${}^4S$ zusammenfassen. Ähnlich erhalten wir für die Dubletterme ${}^2B$, ${}^2D$, ${}^2D$, ${}^2P$, ${}^2P$, ${}^2P$, ${}^2S$. Es sind dies offenbar durchweg dieselben Terme, die nach dem vorhandenen empirischen Material erwartet werden müssen. (Vgl. z. B. F. Hund, l. c. § 24, 25, wo hierfür viele Beispiele gegeben sind.)

Auf die empirische Bedeutung dieses Aufbauprinzipes hinzuweisen, ist kaum notwendig, kann man doch bekanntlich mit seiner Hilfe einen großen Teil des Baues der Serienspektren sowie des periodischen Systems erklären.

25. Wir untersuchen noch die Frage, welche Terme normal und welche gespiegelt sind. Da die Eigenfunktionen eines Elektrons immer normal sind (Punkt 14), so geht die Eigenfunktion des $i$ten Elektrons bei der Spiegelung durch den Koordinatenursprungspunkt in den $(-1)^{l_i}$fachen Wert über. Die ganze Eigenfunktion des Atoms geht in den $(-1)^{l_1 + l_2 + \cdots l_n}$fachen Wert über. Ist also l die azimutale Quantenzahl des ganzen Atoms, so ist der zugehörige Term normal oder gespiegelt, je nachdem $(-1)^{l_1 + l_2 + \cdots l_n - l}$ gleich $+1$ oder -1 ist. Nun kommen Übergänge nur von normalen in normale, von gespiegelten in gespiegelte Terme vor. $l_1 + l_2 + \cdots l_n - l$ kann sich also nur um eine gerade Zahl ändern. Da sich l nur um $+1$ oder -1 ändert, darf sich $l_1 + l_2 + \cdots l_n$ nur um eine ungerade Zahl ändern. Dies ist der Inhalt

der Laporteschen Regel. Es ist merkwürdig, wie wenig anschaulich diese Deutung ist, so daß man die in der älteren Quantentheorie von W. Heisenberg[1]) gegebene Deutung kaum wiedererkennen kann.

26. Zum Schluß möchte ich noch darauf hinweisen, daß es leicht ist — nicht nur die Kugelsymmetrie aller S-Terme [die ja von unserem Standpunkte aus trivial ist][2]) — zu beweisen, sondern das Verschwinden der Dipolmomente aller stationären Zustände zu zeigen. Auch die Quadrupolmomente lassen sich berechnen. Ich möchte aber hierauf nicht eingehen, da die vorliegende Note ohnehin schon allzu lang geworden ist. Die Bedeutung dieser Beziehungen besteht hauptsächlich in der zuerst von A. Unsöld[3]) bemerkten Tatsache, daß man bei jeder Störungsrechnung in erster Näherung so rechnen kann, wie wenn die elektrische Ladung nach der Schrödingerschen Formel über den ganzen Raum „verschmiert" wäre und nach den Regeln der klassischen Elektrostatik wirken würde.

27. Zweck der vorliegenden Arbeit war, zu zeigen, daß man durch ganz einfache Symmetriebetrachtungen über die Schrödingersche Differentialgleichung schon einen wesentlichen Teil der rein qualitativen spektroskopischen Erfahrung erklären kann.

Wie die in Punkt 19 gestreifte Schwierigkeit zu beheben ist, vermag ich nicht zu sagen. Es erscheint einem zunächst recht schwierig, mit einer Differentialgleichung mit eindeutigem ψ eine Aufspaltung in eine gerade Anzahl von Komponenten im magnetischen Felde herauszuholen. Auch zeigen sich noch einige andere Schwierigkeiten in solchen Fällen, wo die rotierenden Elektronen eine Rolle spielen.

Berlin, Institut für theoretische Physik der Techn. Hochschule.

[1]) ZS. f. Phys. **32**, 841, 1925.

[2]) Zu diesem Ergebnis kommt auch A. Unsöld (l. c.) für S-Terme wasserstoffähnlicher Spektren und für abgeschlossene Schalen (die natürlich in unserem Sinne auch S-Terme sind), indem er sich für die Wechselwirkung der Elektronen auf die erste bzw. zweite Näherung beschränkt. Vgl. auch A. Sommerfeld, Phys. ZS. **28**, 231, 1927.

[3]) l. c.

Über eine Anwendung der Wellenmechanik auf die Quantelung der Hohlraumstrahlung.

Von E. Guth in Wien.

(Eingegangen am 16. Mai 1927.)

Die Wellenmechanik wird zur Quantelung der Hohlraumstrahlung herangezogen und liefert die Nullpunktsenergie.

Aus den Untersuchungen von H. A. Lorentz[1]) und M. Planck[2]) folgt, daß man die Theorie der Hohlraumstrahlung in weitgehender Analogie zu der Hamilton-Jacobischen Dynamik entwickeln kann. Es lassen sich für den Hohlraum kanonische Variablen angeben und eine der Hamilton-Jacobischen partiellen Differentialgleichung formal vollständig entsprechende Differentialgleichung ableiten[3]). Nun hat A. Rubinowicz[4]) gezeigt, daß die Hinzunahme der Sommerfeldschen Quantenbedingungen zu der vorhin erwähnten Hamilton-Jacobischen Differentialgleichung für die auf die einzelnen Freiheitsgrade der Hohlraumstrahlung entfallende Schwingungsenergie nur ganzzahlige Vielfache eines Energiequants $h\nu$ zuläßt. Aus diesem Resultat kann dann das Plancksche Strahlungsgesetz in bekannter Weise gewonnen werden[5]).

In der Wellenmechanik tritt an die Stelle der Quantenbedingungen die Schrödingersche Wellengleichung, deren Ableitung die Kenntnis der Hamilton-Jacobischen Differentialgleichung bzw. des Energiesatzes voraussetzt.

Bekanntlich läßt sich das elektromagnetische Feld eines Hohlraums (am bequemsten ein Würfel) durch Superposition stehender Eigenschwingungen des betreffenden Hohlraums darstellen[6]).

---

[1]) H. A. Lorentz, Cim. 5, 16, 1908; Verh. d. Conseil Solvay 1911, Abh. d. Deutsch. Bunsen-Ges. Nr. 7, S. 16. Halle a. d. S. 1914.

[2]) M. Planck, Theorie der Wärmestrahlung, 4. Aufl., S. 196, Leipzig 1921.

[3]) A. Rubinowicz, Phys. ZS. 18, 96, 1917.

[4]) Derselbe, l. c.

[5]) Vgl. P. Debye, Ann. d. Phys. 33, 1427, 1910.

[6]) H. A. Lorentz, Cons. Solv., l. c., S. 23.

Für einen Würfel mit vollständig spiegelnden Wänden sind die Feldstärken durch die nachstehenden Ausdrücke gegeben[1]):

$$\left.\begin{aligned}
E_x &= (\alpha q + \tilde{\alpha}\tilde{q}) \cos\frac{\mathfrak{a}\pi x}{l} \sin\frac{\mathfrak{b}\pi y}{l} \sin\frac{\mathfrak{c}\pi z}{l}, \\
E_y &= (\beta q + \tilde{\beta}\tilde{q}) \sin\frac{\mathfrak{a}\pi x}{l} \cos\frac{\mathfrak{b}\pi y}{l} \sin\frac{\mathfrak{c}\pi z}{l}, \\
E_z &= (\gamma q + \tilde{\gamma}\tilde{q}) \sin\frac{\mathfrak{a}\pi x}{l} \sin\frac{\mathfrak{b}\pi y}{l} \cos\frac{\mathfrak{c}\pi z}{l}, \\
H_x &= \left(\frac{\tilde{\alpha}}{2\pi\nu}\dot{q} + \frac{\alpha}{2\pi\nu}q\right) \sin\frac{\mathfrak{a}\pi x}{l} \cos\frac{\mathfrak{b}\pi y}{l} \cos\frac{\mathfrak{c}\pi z}{l}, \\
H_y &= \left(\frac{\tilde{\beta}}{2\pi\nu}\dot{q} + \frac{\beta}{2\pi\nu}q\right) \cos\frac{\mathfrak{a}\pi x}{l} \sin\frac{\mathfrak{b}\pi y}{l} \cos\frac{\mathfrak{c}\pi z}{l}, \\
H_z &= \left(\frac{\tilde{\gamma}}{2\pi\nu}\dot{q} + \frac{\gamma}{2\pi\nu}q\right) \cos\frac{\mathfrak{a}\pi x}{l} \cos\frac{\mathfrak{b}\pi y}{l} \sin\frac{\mathfrak{c}\pi z}{l}.
\end{aligned}\right\} \quad (1)$$

Dabei sind als Koordinatenachsen drei anstoßende Würfelkanten genommen; l ist ihre Länge; $\mathfrak{a}$, $\mathfrak{b}$, $\mathfrak{c}$ sind irgendwelche positive ganze Zahlen; α, β, γ, $\tilde{\alpha}$, $\tilde{\beta}$, $\tilde{\gamma}$ Konstante, die von ihnen abhängen[2]); ferner sind:

$$\left.\begin{aligned}
q &= A\cos\pi\nu t, \\
\tilde{q} &= \tilde{A}\sin 2\pi\nu t,
\end{aligned}\right\} \quad (2)$$

also Lösungen der Differentialgleichungen:

$$\left.\begin{aligned}
\ddot{q} + 4\pi^2\nu^2 q &= 0, \\
\ddot{\tilde{q}} + 4\pi^2\nu^2 q &= 0;
\end{aligned}\right\} \quad (3)$$

man kann sie aber auch als Real- und Imaginärteil einer komplexen Funktion χ betrachten, welche der Differentialgleichung:

$$\ddot{\chi} + 4\pi^2\nu^2\chi = 0 \quad (4)$$

genügt.

---

1) M. Planck, l. c., S. 202.

2) Damit die Feldstärken (1) die Maxwellschen Gleichungen befriedigen, müssen die neun Größen:

$$\begin{matrix}
\frac{\mathfrak{a}c}{2l\nu}, & \frac{\mathfrak{b}c}{2l\nu}, & \frac{\mathfrak{c}c}{2l\nu}, \\
\alpha, & \beta, & \gamma, \\
\tilde{\alpha}, & \tilde{\beta}, & \tilde{\gamma},
\end{matrix}$$

sich wie die Richtungskosinus zweier (rechtshändiger) orthogonaler Koordinatensysteme verhalten, aus demselben Grunde ist (2) erforderlich.

q und $\tilde{q}$ lassen sich nun wie kanonische Variablen verwenden. Es ergibt sich nämlich für die elektrische bzw. magnetische Energie unseres Systems:

$$P(q_i) = \frac{1}{2}\iiint_0^l \mathfrak{E}^2 d\tau = \frac{l^3}{16}\sum_i q_i^2, \tag{5$_1$}$$

$$T(\dot{q}_i) = \frac{1}{2}\iiint_0^l \mathfrak{H}^2 d\tau = \frac{l^3}{16}\sum_i \frac{\dot{q}_i^2}{4\pi^2\nu^2}; \tag{5$_2$}$$

sie gehen in ein dem Hamiltonschen analoges Prinzip ein, nämlich:

$$\delta\int_{t_1}^{t_2} L\,dt = 0, \quad L = T - P, \tag{6}$$

und können formell wie die kinetische und die potentielle Energie eines materiellen Systems behandelt werden. Bevor wir den Energiesatz aufschreiben, wollen wir in (5$_2$) die Geschwindigkeiten $\dot{q}_i$ durch die — zu den Koordinaten q_i kanonisch konjugierten — Impulse p_i ausdrücken, welche durch die folgende Relation definiert werden:

$$p_i = \frac{\partial L}{\partial \dot{q}_i} = \frac{\partial T}{\partial \dot{q}_i} \tag{7}$$

[P ist ja nach (5$_1$) geschwindigkeitsunabhängig].

Also wird nach (5$_1$)

$$T(p_i) = \frac{4}{l^3}\,4\pi^2\nu^2\sum_i p_i^2 \tag{5$_1'$}$$

und die Gesamtenergie

$$T + P = \frac{4}{l^3}\,4\pi^2\nu^2\sum_i p_i^2 + \frac{l^3}{16}\sum_i q_i^2 = E \tag{8}$$

(E = Energieparameter).

Aus dem Energiesatz (8) folgt einerseits, wenn wir die p^i durch $\frac{\partial S}{\partial q_i}$ ersetzen, die „Hamilton-Jacobische partielle Differentialgleichung“ (S = Wirkungsfunktion):

$$\frac{4}{l^3}\,4\pi^2\nu^2\sum_i\left(\frac{\partial S}{\partial q_i}\right)^2 + \frac{l^3}{16}\sum_i q_i^2 = E, \tag{9}$$

andererseits, wenn wir die p_i durch den Operator $\frac{h}{2\pi i}\,\frac{\partial}{\partial q_i}$, ausgeübt an einer Wellenfunktion ψ, ersetzen (vgl. z. B. E. Guth, ZS. f. Phys. **41**, 235, 1927), die Schrödingersche Wellengleichung

$$\frac{4}{l^3}\cdot 4\pi^2\nu^2\left(\frac{h}{2\pi i}\right)^2\sum_i\frac{\partial^2\psi}{\partial q_i^2} + \frac{l^3}{16}\sum_i q_i^2\,\psi = E\psi, \tag{10}$$

die wir in der üblichen Form schreiben:

$$\sum_i \frac{\partial^2 \psi}{\partial q_i^2} + \frac{l^3}{4 h^2 \nu^2}\left(E - \frac{l^3}{16} \sum_i q_i^2\right) \psi = 0. \tag{10'}$$

In Gl. (10′) können wir nun Separation der Variablen herbeiführen, indem wir die Funktion ψ als Produkt von Funktionen je einer Koordinate ansetzen:

$$\psi = \prod_i \psi_i. \tag{11}$$

Es ergibt sich dann für jeden einzelnen Freiheitsgrad:

$$\frac{d^2 \psi_i}{d q_i^2} + \frac{l^3}{4 h^2 \nu^2}\left(E_i - \frac{l^3}{16} q_i^2\right) \psi_i = 0, \quad \left(\sum_i E_i = E\right). \tag{12}$$

Führen wir die Abkürzungen:

$$\frac{l^3}{4 h^2 \nu^2} E_i = a, \qquad \frac{l^6}{64 h^2 \nu^2} = b \tag{13}$$

ein, so erhalten wir aus (12):

$$\frac{d^2 \psi_i}{d q_i^2} + (a - b q_i^2) \psi_i = 0. \tag{12'}$$

Diese Gleichung ist aber formal identisch mit der Wellengleichung des Planckschen Oszillators, die von Schrödinger[1]) behandelt wurde (nur die Bedeutung der Konstanten a und b ist dort eine etwas andere), hat dieselben Eigenwerte:

$$\frac{a}{\sqrt{b}} = 1, 3 \ldots (2n + 1), \tag{14}$$

und — wie aus (14) folgt — auch dieselben Energieniveaus:

$$E_{i(n)} = (n + \tfrac{1}{2}) h \nu. \tag{14'}$$

Nach (14′) können also auf die einzelnen Freiheitsgrade der Hohlraumstrahlung als Schwingungsenergie nur „halbzahlige" Vielfache eines Energiequants $h\nu$ entfallen. Daraus folgt — wie auch beim Oszillator[2]) — die Existenz der Nullpunktsenergie, die hier ohne spezielle Annahmen allgemein erhalten wurde, während sie ursprünglich bei der zweiten Fassung der Planckschen Theorie aufgetreten ist, die seither verlassen wurde.

Daß wir auf eine Gleichung gestoßen sind, auf die auch der Plancksche Oszillator führt, ist durchaus naturgemäß, denn durch (1) sind ja die stehenden Schwingungen der Hohlraumstrahlung auf die Schwingungen der zwei Oszillatoren (3) abgebildet[3]).

---

[1]) E. Schrödinger, II. Ann. d. Phys. **79**, 515, Gl. (22′), 1926.

[2]) Derselbe, l. c., S. 516.

[3]) M. Planck, l. c., S. 202.

Das diskontinuierliche Element, welches der Strahlung Lichtquanteneigenschaften auferlegt, wurde natürlich durch den Übergang von der Hamilton-Jacobischen Differentialgleichung zur Schrödingerschen Wellengleichung hineingebracht. Analoge Annahmen[1]) wurden von Born und Jordan[2]) bei der korrespondenzmäßigen Verwertung der Formeln der klassischen Elektrodynamik für die Strahlung eines Dipols, von Born, Heisenberg und Jordan[3]) bei der Berechnung der Energieschwankungen in der Hohlraumstrahlung, ferner von Dirac[4]) und Slater[5]) bei der allgemeinen Behandlung des Strahlungsproblems vom Standpunkt der Quantenmechanik gemacht. Zugrunde liegt hierbei die große Analogie, die zwischen den Wirkungen einerseits der Strahlung, andererseits der materiellen Systeme (gewöhnliche Störungen von atomaren Systemen, vgl. besonders Dirac, l. c., und Slater, l. c.) besteht; auch in unserem Falle verhält sich die Hohlraumstrahlung — im Hinblick auf die Nullpunktsenergie — nach dem oben Gesagten genau so wie ein materielles System, z. B. ein Kristallgitter.

Meinen hochverehrten Lehrern, den Herren Professoren Thirring und Flamm, gebührt mein aufrichtigster Dank für ihr freundliches Interesse an dieser Note.

Wien, Institut für theoretische Physik der Universität, Mai 1927.

---

[1]) Annahmen, die Diskontinuitäten in der Strahlung nach sich ziehen. Auf das Verhältnis der de Broglieschen Wellen zu den Lichtquanten hoffe ich in anderem Zusammenhang zurückkommen zu können.

[2]) M. Born und P. Jordan, ZS. f. Phys. **34**, 886, 1925.

[3]) M. Born, W. Heisenberg und P. Jordan, ebenda **35**, 606, 1925.

[4]) P. A. M Dirac, Proc. Roy. Soc. (A) **113**, 243, 1927.

[5]) J. C. Slater, Proc. Nat. Acad. **13**, 7 und 104, 1927.

Über einige Folgerungen aus dem Satz von der Analogie zwischen Lichtquant und Elektron.

Von **Guido Beck** in Wien.

(Eingegangen am 3. Mai 1927.)

Im folgenden werden einige Überlegungen mitgeteilt, die durch das Postulat von der Analogie zwischen Strahlung und Materie miteinander verknüpft sind. Es zeigt sich, daß die optischen Gesetze als Grenzfall der allgemeinen elektromechanischen Beziehungen aufgefaßt werden können. Ferner wird versucht, zu zeigen, daß es auf Grund der Begriffe der Quantenmechanik möglich ist, die Feldauffassung der Elektrodynamik durch eine statistische Auffassung zu ersetzen.

I. Einleitung.

§ 1. Die Problemstellung. Die heute als klassisch bezeichneten Teile der theoretischen Physik zerfallen hinsichtlich ihres Aufbaues in zwei getrennte Gruppen, die gewöhnlich als statistische Physik und Feldphysik bezeichnet werden. Diese beiden Teile der Physik sind in ihren Grundlagen vollständig voneinander verschieden und widersprechen deshalb der Forderung nach einer einheitlichen Fundierung der theoretischen Physik. Bis vor einigen Jahren war die Meinung vorherrschend, daß die Grundlagen der Feldphysik das Primäre seien, von dem aus alle Erscheinungen zu deuten seien. Es zeigte sich aber, daß die Begriffe der Feldphysik bei der Behandlung der Quantenprobleme versagen. In letzter Zeit ist nun zur Behandlung der Quantenprobleme die Quantenmechanik geschaffen worden, die von den Voraussetzungen der Feldphysik unabhängig ist und die weitgehende Berührungspunkte mit der statistischen Physik zeigt. Es ist klar, daß es einen Schritt zur Vereinheitlichung der Grundlagen darstellen würde, wenn es gelänge, auch die Feldgesetze statistisch zu fundieren.

Zweck der vorliegenden Untersuchungen ist es nun, die Frage zu diskutieren, wieweit es mit den heute vorliegenden formalen Hilfsmitteln möglich ist, die wichtigsten Gebiete der Feldphysik, die Optik und die Elektrodynamik, statistisch zu behandeln. Eine geschlossene, formale Durchführung wurde dabei nicht versucht, es sollen lediglich eine Reihe von Überlegungen mitgeteilt werden, die für die Möglichkeit einer derartigen statistischen Behandlung der Probleme der Feldphysik sprechen, sowie die heuristischen Gesichtspunkte, die bei diesen Überlegungen verwendet wurden.

§ 2. Über die Analogie zwischen Lichtquant und Elektron. In der Entwicklung der Physik seit Beginn dieses Jahrhunderts läßt sich immer mehr die Tendenz erkennen, die Gesetze des materiellen Punktes und der Strahlung einander anzugleichen. Den ersten großen Schritt hierzu stellt die Relativitätsmechanik dar. Bekanntlich gestattet die Relativitätsmechanik, die Gesetze der Aberration, des Dopplereffekts, des Lichtdrucks und der Rotverschiebung aus der Annahme herzuleiten, daß die Strahlung den Grenzfall mit Lichtgeschwindigkeit bewegter Materie darstelle, deren Ruhmasse verschwinde und deren Energie und Impuls der Frequenz proportional sei. Den nächsten Schritt in dieser Richtung sehen wir in der Nadelstrahlhypothese. Schließlich hat in der letzten Zeit die de Broglie-Schrödingersche Wellenmechanik auf gewisse Zusammenhänge aufmerksam gemacht, die dafür sprechen, daß auch die Elektronen Interferenz- und Beugungserscheinungen zeigen. Es ist daher naheliegend, den zuerst von Einstein ausgesprochenen Gedanken von der Analogie zwischen Lichtquant und Elektron axiomatisch zu fassen und den Überlegungen über die Quantenphysik als Postulat voranzustellen. Dieses Postulat sprechen wir in dem Satze aus:

Materie und Strahlung sind in gleicher Weise aus diskreten Elementen zusammengesetzt zu denken; jeder fundamentalen Eigenschaft eines Strahlungselements entspricht eine Eigenschaft eines Materieelements und umgekehrt.

Dieses Postulat hat seine heuristische Kraft bereits in den Bose-Einsteinschen Überlegungen über die Statistik der Lichtquanten und in der Einsteinschen Theorie der Gasentartung bewiesen. Hier soll nun der Versuch unternommen werden, dieses Prinzip auch auf die Lichtquantenoptik und auf die Quantenelektrodynamik zu übertragen.

§ 3. Über die Grundbegriffe. Als Elemente unserer Überlegungen verwenden wir das Elektron und das Lichtquant. Das Elektron denken wir uns charakterisiert durch seinen Energie-Impulsvektor als Repräsentant der mechanischen Eigenschaften einerseits, durch sein Viererpotential als Repräsentant der elektromagnetischen Eigenschaften andererseits. Ferner wird jedem Elektron noch ein Drehimpuls zuzuschreiben sein. Legen wir unseren Betrachtungen ein Inertialsystem zugrunde, so unterscheiden sich zwei Elektronen untereinander nur durch den Wert des Geschwindigkeitsparameters und durch ihre Lage (bezüglich der letzteren vgl. § 4).

Genau dieselben charakteristischen Merkmale haben wir nach dem oben postulierten Satze dem Lichtquant zuzuordnen. Wir denken uns das Lichtquant ebenfalls bestimmt durch seinen Energie-Impulsvektor und durch

sein Viererpotential. Analog wie beim Elektron fordern wir aber, daß das Viererpotential des Lichtquants von definiter Größe sei, die außer vom Frequenzparameter, der durchaus der Geschwindigkeit des Elektrons entspricht, nur von universellen Konstanten abhängt.

Für die Größe des Viererpotentials eines in der x-Richtung linear polarisierten Lichtquants haben wir zu setzen[1])

$$\Phi_0 = \Phi_2 = \Phi_3 = 0; \qquad \Phi_1 = 2\sqrt{m h \nu} \cdot \frac{c}{e}\, e^{2\pi i \nu\left(t - \frac{z}{c}\right)} \tag{1}$$

für seine Energie $h \cdot \nu$, für den Betrag des Impulses $\frac{h\nu}{c}$. Für das ruhende Elektron lautet das Viererpotential in erster Näherung

$$\varphi_0 = \frac{e}{r}; \qquad \varphi_1 = \varphi_2 = \varphi_3 = 0. \tag{2}$$

An dem Ansatz (2) werden aber noch Korrekturen anzubringen sein, entsprechend der Hypothese von Goudsmith-Uhlenbeck. Energie und Impuls des Elektrons sind gegeben durch

$$J_0 = \frac{m c^2}{\sqrt{1 - \frac{v^2}{c^2}}}; \qquad J_i = \frac{m v_i}{\sqrt{1 - \frac{v^2}{c^2}}}.$$

§ 4. Über raum-zeitliche Aussagen. Es handelt sich nun in erster Linie darum, zu untersuchen, inwiefern raum-zeitliche Aussagen einen physikalischen Sinn haben. In der Matrizengestalt der Quantenmechanik sind derartige Angaben überhaupt nicht gemacht. Nun hat es aber offenbar einen guten Sinn, zu behaupten, ein Quantenprozeß findet in einem bestimmten Gebiet, zwischen zwei bestimmten Zeitangaben statt. Wir haben somit unseren Elementen außer den bereits erwähnten Merkmalen jeweils noch ein bestimmtes raum-zeitliches Gebiet zuzuschreiben. Die Größe dieses Gebiets hängt mit den uns zur Verfügung stehenden Meßinstrumenten zusammen, eine genauere Angabe dieser Größe scheint aber ebenso sinnlos zu sein, wie beispielsweise die Frage nach der Größe desjenigen Gebiets, innerhalb dessen es erlaubt ist, von der Temperatur eines Gases zu sprechen.

Zwei voneinander verschiedene Gebiete definieren (näherungsweise) eine „Richtung". (Man erkennt leicht, daß diese Definition der Richtung im Grenzfall, wenn die Entfernung der kleinen Gebiete groß ist gegen die Dimensionen derselben, in die gewöhnliche geometrische Definition der Richtung durch zwei Punkte übergeht.) In diesem Sinne ist der Vektor-

[1]) Diesen Wert von Φ_1 entnehmen wir einer Arbeit von O. Halpern, ZS. f. Phys. 30, 153, 1924 und quantenmechanisch begründet aus ZS. f. Phys. 38, 144, 1926.

charakter der in § 2 besprochenen Größen zu verstehen. Für den mathematischen Begriff des Punktes aber scheint in der Physik kein Platz mehr zu sein. Dieser Begriff ist lediglich ein einfaches und bequemes Denkmittel, dessen wir uns in gewissen Grenzfällen mit Erfolg näherungsweise bedienen, um ein kleines Gebiet zu charakterisieren. Lassen sich im Laufe der Zeit Elektron oder Lichtquant in voneinander verschiedenen kleinen Gebieten lokalisieren, so können wir von einer Bewegung sprechen.

Den Elementen Elektron und Lichtquant können wir aber eine raumzeitliche Struktur nicht zuschreiben. Dem ihnen eigentümlichen Energie-Impulsvektor kommt ja keine raum-zeitliche Bedeutung zu, außer der der oben erwähnten Richtung. Aber auch das Viererpotential ist nicht raum-zeitlich im Sinne eines Feldes der klassischen Theorie aufzufassen. Dies erkennt man am deutlichsten in der Matrizengestalt der Quantenmechanik, wo auch in den elektrischen Potentialen die klassischen Raum-Zeitkoordinaten nicht mehr vorkommen. Das Viererpotential charakterisiert lediglich die Wechselwirkung zwischen mehreren Elementen. Mit der klassischen Vorstellung, daß jedem einzelnen Punkt, bzw. jedem kleinen Gebiet an sich ein physikalisch realer Zustand zukommt, hat das aber nichts zu tun[1]).

II. Zur Optik der Lichtquanten.

§ 5. Compton- und Photoeffekt. Wir betrachten die Wechselwirkung eines Lichtquants mit einem Atom. Wählen wir z. B. den Schrödingerschen Formalismus, so erhält man für die Wirkung des Atomkerns und des Lichtquants auf ein Elektron die Differentialgleichung:

$$\square\,\psi \pm \frac{4\pi i}{h}\left(\frac{V}{c^2}\frac{\partial\psi}{\partial t} + \frac{e\,\Phi_1}{c}\frac{\partial\psi}{\partial x}\right) + \frac{4\pi^2}{h^2}\left(\frac{V^2}{c^2} - \frac{e^2\,\Phi_1^2}{c^2} + m^2 c^2\right)\psi = 0. \quad (3)$$

Man erkennt hieran zunächst, daß die Wirkung des Lichtquants $\frac{e\Phi_1}{c}\frac{\partial\psi}{\partial x}$ genau so in die Formel eingeht, wie die Wirkung des Kerns $\frac{V}{c^2}\frac{\partial\psi}{\partial t}$. Je nach der Frequenz des Lichtquants wird entweder die Wirkung des Kerns oder die des Lichtquants überwiegen. Im ersten Fall erhalten wir die quantenmechanische Lösung von (3), die dem Photoeffekt ent-

---

[1]) Nach dem Schrödingerschen Formalismus treten die Raum-Zeitkoordinaten formal im Viererpotential auf. Wirkliche raum-zeitliche Bedeutung haben aber auch nach Schrödinger nur die durch die ψ-Wellen gegebenen Wahrscheinlichkeiten.



spricht[1]). Im zweiten Fall, wenn ν sehr groß ist, ist die Wirkung des Kerns $\frac{V}{c^2}\frac{\partial \psi}{\partial t}$ zu vernachlässigen und wir erhalten die Differentialgleichung des Comptoneffekts[2]). Man überzeugt sich leicht durch numerische Ausrechnung, daß nach (3) stets Photoeffekt eintritt, wenn die Frequenz des Lichtquants die Serienkante nur wenig übersteigt, dagegen Comptoneffekt, wenn die Frequenz des Lichtquants sehr groß ist gegen die Serienkante. Dies ist im Einklang mit der Erfahrung.

Bemerkenswert ist der Umstand, daß nach der hier vertretenen Auffassung alle Elementarprozesse unabhängig von der Intensität der einfallenden Strahlung sind, während nach der bisherigen Anschauung prinzipiell Intensitätsabhängigkeit zu erwarten war. Nach der bisherigen Auffassung, die für das Vektorpotential der einfallenden, ebenen elektromagnetischen Welle den von der Intensität der Strahlung abhängigen klassischen Wert a verwendet, wobei bekanntlich die Strahlungsintensität $a^2 \nu^2$ proportional ist, geht man von der Gleichung

$$\Box \psi \pm \frac{4\pi i}{h}\left(\frac{V}{c^2}\frac{\partial \psi}{\partial t} + \frac{e a}{c}\frac{\partial \psi}{\partial x}\right) + \frac{4\pi^2}{h^2}\left(\frac{V^2}{c^2} - \frac{e^2 a^2}{c^2} - m^2 c^2\right)\psi = 0$$

anstatt von (3) aus. Dann müßte z. B. bei kleiner Intensität (kleines a^2) Photoeffekt eintreten, bei großer Intensität (großes a^2) dagegen Comptoneffekt, ohne Rücksicht auf die Frequenz. Diese Verhältnisse scheinen eine starke Stütze für die hier vertretene Ansicht darzustellen[3]).

§ 6. Die Bewegung der Lichtquanten. Dispersion. Im Sinne des in § 1 ausgesprochenen Postulats haben wir das Verhalten der

---

[1]) Vgl. G. Beck, ZS. f. Phys. **41**, 443, 1927. Dabei ist für die dort willkürlich gelassene Amplitude des Vektorpotentials a der hier verwendete Betrag nach (1) einzusetzen.

[2]) Vgl. W. Gordon, ZS. f. Phys. **40**, 117, 1926. Es ist aber zu bemerken, daß, wie mich Herr Halpern freundlichst aufmerksam gemacht hat, die hier gewählte Amplitude so groß ist, daß auch die quadratischen Glieder ins Gewicht fallen. Dadurch erhält jedes Elektron eine konstante Translationsgeschwindigkeit in der Strahlrichtung, die durch den resultierenden Dopplereffekt gerade die Comptonsche Frequenzverschiebung gibt. Über „diese Translationsgeschwindigkeit lagert sich eine periodische Bewegung“ des Elektrons, die einem stationären Zustand entspricht. Die Ausstrahlung kommt durch den Übergang von diesem Zustand zum unangeregten Zustand zustande. Vgl. O. Halpern, ZS. f. Phys. **30**, 153, 1924 und G. Beck, ebenda **38**, 144, 1926.

[3]) Es sei hier noch bemerkt, daß bei unserer speziellen Wahl der Amplitude des Lichtquants — wenn wir einen Augenblick die alte Terminologie verwenden — die elektrische Feldstärke eines Lichtquants, das ein Photoelektron auslöst, von derselben Größenordnung wird, wie die Feldstärke des Kerns am Orte des Elektrons. Damit erscheint auch die Schwierigkeit behoben, die dem Verständnis solcher Effekte vom Standpunkt der klassischen Theorie aus im Wege stand.

Lichtquanten ebenso zu beschreiben, wie das der Elektronen, somit, wenn wir wieder den Schrödingerschen Formalismus zugrunde legen, durch eine ψ-Welle. Im leeren Raum reduziert sich die Schrödingersche Wellengleichung auf

$$\Box\,\psi = 0.$$

Die Lichtquanten breiten sich also im leeren Raum geradlinig, mit Lichtgeschwindigkeit aus. Wir fragen nun nach der Bewegung der Lichtquanten in Wechselwirkung mit Materie.

In Analogie zu (3) haben wir zu setzen:

$$\Box\,\psi \mp \frac{4\pi i}{h}\,\frac{V}{c^2}\,\frac{\partial\psi}{\partial t} + \frac{4\pi^2}{h^2}\,\frac{V^2}{c^2}\,\psi = 0, \tag{4}$$

wobei V die Wechselwirkungsenergie zwischen Lichtquant und Materie darstellt. Indem wir $\psi \sim e^{\pm 2\pi i\nu t}$ setzen, gewinnen wir aus (4) leicht:

$$\varDelta\,\psi - \frac{1}{c^2}\left(1 + 2\,\frac{V}{h\nu} + \frac{V^2}{h^2\nu^2}\right)\frac{\partial^2\psi}{\partial t^2} = 0. \tag{5}$$

Wir schließen aus (5), daß die Lichtquanten im Innern der Materie dispergiert werden. Für den Brechungsexponenten erhalten wir

$$n^2 = 1 + 2\,\frac{V}{h\nu} + \frac{V^2}{h^2\nu^2}. \tag{6}$$

Um den Anschluß an die Erfahrung zu gewinnen, haben wir noch den Betrag der Wechselwirkungsenergie zwischen Materie und Lichtquant zu bestimmen. Beschränken wir uns auf die Dispersion eines Schwarmes von Lichtquanten in einem homogenen, isotropen Medium, so haben wir offenbar den Mittelwert der zeitlich variablen Wechselwirkungsenergie in Rechnung zu ziehen. Zu diesem Zweck müßten wir eigentlich vom einzelnen Elementarprozeß ausgehen und zunächst die Wechselwirkung zwischen dem einzelnen Lichtquant und dem einzelnen Atom untersuchen. Für unsere Zwecke genügt aber schon die folgende, elementare Betrachtung:

Wir wissen, daß ein System von Atomen unter dem Einfluß einer elektromagnetischen Welle ein elektrisches Moment erhält:

$$\mathfrak{M} = \frac{1}{4\pi\alpha}\,\mathfrak{E}. \tag{7}$$

Die Arbeit, die von der Welle dabei geleistet wird, ist offenbar

$$\frac{1}{2}\,\overline{\mathfrak{E}\,\mathfrak{M}} = \frac{1}{2}\,\frac{1}{4\pi\alpha}\,\overline{\mathfrak{E}^2}. \tag{8}$$

Nun stellt $\frac{1}{4\pi}\,\overline{\mathfrak{E}^2}$ die Energiedichte der elektromagnetischen Welle dar; diese ist offenbar gleichzusetzen $n\,.\,h\,.\,\nu$, wobei n die Anzahl der Licht-



quanten in der Volumeneinheit bedeutet. Auf ein einzelnes Lichtquant entfällt also im Mittel die Wechselwirkungsenergie

$$V = \frac{h\nu}{2\alpha} = \frac{1}{2n}\,\overline{\mathfrak{E}\mathfrak{M}}\,. \tag{9}$$

Dies in (6) eingesetzt, ergibt für den Brechungsexponenten mit Ausnahme der Umgebung der Resonanzstellen das klassische Resultat:

$$n^2 = 1 + \frac{1}{\alpha} + \frac{1}{4\alpha^2} \sim 1 + \frac{1}{\alpha}\,. \tag{10}$$

Wir gelangen also auf diesem Wege tatsächlich in durchaus befriedigender Weise zur Dispersiontheorie, bis auf einen Umstand, der im nächsten Paragraphen besprochen werden soll.

Der Gültigkeitsbereich der oben gewonnenen Formeln läßt sich wie in der klassischen Theorie erweitern, indem man die Dämpfung der erzwungenen Schwingungen der Atome mit berücksichtigt. Es ergibt sich dann in der Nähe der Resonanzstellen eine starke Absorption. Hier soll aber nicht näher darauf eingegangen werden, da dieser Fall nichts prinzipiell Neues bringt. In Kapitel III werden wir bei der Untersuchung der Dämpfung ohnedies nochmals darauf zurückkommen.

§ 7. Über das Mehrkörperproblem. Im vorhergehenden Paragraphen zeigte es sich, daß man die Bewegung der Lichtquanten in einem dispergierenden Medium im Einklang mit der Erfahrung erhält, wenn man die Wechselwirkungsenergie zwischen einem Lichtquant und dem materiellen Medium kennt. Dazu muß zunächst aber das elektrische Moment bekannt sein, das die Atome unter der Einwirkung der Strahlung erhalten. Hierin scheint noch eine gewisse Schwierigkeit zu liegen. Man muß nämlich zunächst die Beeinflussung des Atoms durch die Strahlung bestimmen, die Rückwirkung der Atome auf die Strahlung ergibt dann erst die gesuchte Dispersion. Dabei kann man bisher lediglich so vorgehen, daß man entweder das Atom oder das Lichtquant ins Auge faßt, während man von einer befriedigenden Theorie offenbar verlangen muß, daß sie mit einem Schlage gleichzeitig das Verhalten des Atoms und des Lichtquants zu überblicken gestattet, wie dies der Begriff der Wechselwirkung fordert. Unser oben eingeschlagenes Verfahren erscheint von diesem Standpunkt aus als der erste Schritt eines Näherungsverfahrens. Man hätte jetzt die Wirkung der dispergierten Strahlung auf das Atom zu berechnen, hierauf die Bewegung der Lichtquanten unter dem Einfluß des korrigierten elektrischen Moments der Atome usw.



Die hier erwähnte Schwierigkeit besteht aber nicht allein in der Lichtquantenoptik, sondern in der ganzen Quantenmechanik. Die Wechselwirkung zwischen Lichtquant und Atom erscheint hier offenbar als ein Spezialfall des Zweikörperproblems (oder, wenn man die Wirkung des Atomkerns auch noch mit berücksichtigen will, des Mehrkörperproblems), und dieses kann mit den bisherigen Hilfsmitteln noch nicht behandelt werden. Dieselbe Schwierigkeit tritt z. B. auch bei der relativistischen Berücksichtigung der Mitbewegung des Atomkerns im Wasserstoffatom auf. Auch dort kann man sich bis jetzt nur so helfen, daß man zunächst die Bewegung des Elektrons bei ruhendem Kern bestimmt, dann aus dem Felde des Elektrons die Bewegung des Kernes usw. Dieser Vorgang entspricht aber vollkommen unserem oben geschilderten Vorgehen bei der Dispersion.

§ 8. Beugung und Interferenz. Als Einkörperproblem kann noch die Beugung behandelt werden. Es wurde bereits bemerkt, daß im leeren Raume die ψ-Welle der Lichtquanten der gewöhnlichen Wellengleichung genügt. Ebenso verhält sich in einem dispergierenden und absorbierenden Medium die ψ-Welle wie die elektromagnetischen Wellen in der klassischen Theorie. Es ist klar, daß unsere Auffassung den Beugungserscheinungen ebenso gerecht wird wie die klassische Theorie. Bringt man nämlich einen Schirm in die Bahn eines Schwarmes von Lichtquanten, so erfährt die ψ-Welle der Lichtquanten dieselbe Beugung wie früher die elektromagnetischen Wellen. Da die Amplitudenquadrate der ψ-Welle ein Maß für die Wahrscheinlichkeit dafür darstellen, daß ein Lichtquant des Schwarmes an eine bestimmte Stelle gelangt, so folgt aus der Beugung der ψ-Welle ohne weiteres die Intensitätsverteilung des gebeugten Lichtes.

Ebenso können die Interferenzerscheinungen z. B. bei den Wienerschen Versuchen mit stehenden Wellen gedeutet werden. Im Schwingungsbauch einer stehenden ψ-Welle ist die Dichte der vorhandenen Lichtquanten offenbar am größten, im Schwingungsknoten ist sie Null. Quantenprozesse, und damit Schwärzung der lichtempfindlichen Schicht ist somit offenbar nur in den Schwingungsbäuchen möglich.

§ 9. Über die Polarisation. Es bleibt nun noch die Tatsache der Polarisation zu besprechen. Auch hier besteht offenbar eine weitgehende Analogie zwischen Lichtquant und Elektron. Nach der Hypothese von Goudsmith-Uhlenbeck besitzt jedes Elektron einen Drehimpuls und damit auch eine ausgezeichnete Raumrichtung, die durch die Drehachse definiert wird. Ebenso ändert ein Atom bei der Emission

eines Lichtquants jeweils auch seinen Drehimpuls, so daß man genötigt ist, auch dem Lichtquant einen Drehimpuls zuzuschreiben. Ein unpolarisierter Lichtstrahl entspricht offenbar einem Strahl von ungeordneten Elektronen, ein linear polarisierter Lichtstrahl aber einem Elektronenschwarm, der etwa in einem Magnetfeld gerichtet worden ist. Diese Analogie weiter zu verfolgen, insbesondere auf das Problem der Doppelbrechung, war bisher leider noch nicht möglich, da es sich dabei um Systeme mit mehr als drei Freiheitsgraden handelt, die relativistisch, wie es die Behandlung der Lichtquanten erfordert, noch nicht der Rechnung zugänglich sind.

III. Bemerkungen zur Elektrodynamik.

§ 10. Analyse des Feldbegriffs. Die klassische Theorie ordnet jedem Punkte im Raume einen bestimmten, physikalisch realen, d. h. meßbaren Zustand zu. Gemessen wird dieser Zustand durch die Bewegung eines Probekörpers, der so klein sein soll, daß durch seine Anwesenheit das zu messende Feld nicht merklich geändert wird. Es ist oft bemerkt worden, daß diese Forderung zu begrifflichen Schwierigkeiten führt, sobald „Felder" zu definieren sind, in denen die kleinsten verwendbaren Probekörper, die Elektronen, nicht mehr im obigen Sinne als klein zu bezeichnen sind. Es ist klar, daß in den Gebieten, in denen es Probekörper im obigen Sinne gibt, auch der Feldbegriff seine Bedeutung beibehalten wird. Hingegen wird es sich zeigen, daß in denjenigen Grenzfällen, wo ein Probekörper nicht mehr existiert, dieser Begriff seinen Sinn verliert. Es ist daher notwendig, von allgemeineren Grundbegriffen auszugehen, die den Feldbegriff als Spezialfall enthalten. Als solche allgemeinere Begriffe verwenden wir den Zustand eines mechanischen Systems und den Übergang zwischen zwei Zuständen [1]).

Betrachten wir etwa ein Elektron in Wechselwirkung mit einem System von Ladungen, die so beschaffen sein sollen, daß die Rückwirkung des Elektrons zu vernachlässigen ist. (Es soll etwa an ein Elektron im „Felde" einer großen, makrophysikalischen Kugel gedacht werden.) Wir geben nun einen bestimmten Anfangszustand vor und sehen zu, was ge-

---

[1]) Diese Begriffe sind im Sinne der Quantenmechanik zu verstehen. Ein Zustand ist charakterisiert durch eine bestimmte Energie und unter Umständen, wenn die dafür notwendigen Bedingungen (vgl. § 3) erfüllt sind, durch eine Schar von möglichen Bewegungen. Je zwei Zuständen ist ein Übergang zugeordnet, zu jedem Übergang gehört eine Übergangswahrscheinlichkeit als Maß für die Anzahl der eintretenden Übergänge.

schehen wird. Es gibt zwei Möglichkeiten: entweder das Elektron verbleibt im ursprünglichen Zustande oder es führt einen Übergang in einen anderen Zustand aus, unter gleichzeitiger Strahlungsemission. Was aber in jedem Einzelfall geschehen wird, können wir nicht angeben. Von einem Felde im Sinne der klassischen Theorie kann man hier nicht mehr sprechen.

Nach dieser Auffassung sind alle Erscheinungen prinzipiell diskontinuierlich. Welche Bedeutung kommt nun den Aussagen der klassischen Elektrodynamik zu? Wir behaupten folgendes:

Für den Einzelvorgang ist es bei gegebenem Anfangszustand nicht möglich, eindeutig den zeitlichen Ablauf zu charakterisieren. Fassen wir aber gleichzeitig viele gleichartige Prozesse ins Auge, so erhält man im Mittel wieder das klassische Resultat [1]).

Man kann das auch so ausdrücken, daß die klassische Theorie den wahrscheinlichsten Ablauf eines Einzelprozesses beschreibt. Die klassische Elektrodynamik verhält sich somit zu unserer Auffassung etwa so, wie die Thermodynamik zur kinetischen Gastheorie.

§ 11. Beweis der obigen Behauptung. Strahlungsreibung. Der Beweis für das oben ausgesprochene Theorem zerfällt in zwei Teile. Wir wollen zunächst die Änderung der Energie des betrachteten Systems berechnen und hierauf für jene Fälle, in denen es sinnvoll ist, von einer solchen zu sprechen, die Bewegung untersuchen. Dabei gehen wir so vor, daß wir erst die Verhältnisse an einem einfachen Beispiel, am harmonischen Oszillator, studieren und erst dann unsere dabei erhaltenen Resultate verallgemeinern.

Wir betrachten also zunächst N harmonische Oszillatoren, die alle zu Beginn auf dem n-ten Quantenniveau sein sollen, und fragen nach der Energie dieser N Oszillatoren nach der Zeit t. Nach Heisenberg ist die Wahrscheinlichkeit für den Übergang vom i-ten zum $(i-1)$-ten Quantenniveau proportional i:

$$w(i, i-1) = \varepsilon \, . \, i \tag{11}$$

Die Rechnung ergibt dann [2])

$$N \, . \, E(t) = N \, . \, E(0) \, . \, e^{-\varepsilon t}, \tag{12}$$

[1]) Diese Behauptung gilt natürlich nicht allgemein, sondern nur in den Spezialfällen, in denen die klassische Elektrodynamik sinnvolle Aussagen zu machen gestattet. Z. B. beim Wasserstoffatom, für niedrige Quantenniveaus ist dies durchaus nicht mehr der Fall. Dort kann die klassische Elektrodynamik keine Aussagen mehr machen, somit verliert dort auch die obige Behauptung ihren Sinn.

[2]) Bezüglich der Rechnung vgl. G. Beck, ZS. f. Phys. **42**, 86, 1927. Es sei ausdrücklich hervorgehoben, daß (12) nur näherungsweise, für große n, gilt.

wobei $E(t)$ die mittlere Energie eines Oszillators zur Zeit t darstellt, $E(0)$ die Anfangsenergie eines Oszillators, $t = 0$. Durch Division von (12) durch N erhält man das wahrscheinlichste Abklingen eines einzelnen Oszillators.

Um dieses Resultat mit der klassischen Elektrodynamik vergleichen zu können, müssen wir das Abklingen eines klassischen harmonischen Oszillators betrachten. Dieses ist gegeben durch

$$E(t) = E(0) \cdot e^{-\frac{8\pi^2\nu^2}{3}\frac{e^2}{mc^3}\cdot t}. \tag{13}$$

Durch Vergleichen von (12) und (13) erhalten wir:

$$\varepsilon = \frac{8\pi^2\nu^2}{3}\frac{e^2}{mc^3}. \tag{14}$$

Die Quantenmechanik liefert uns zur Bestimmung der Übergangswahrscheinlichkeiten die einzelnen Matrizenelemente. Wir fragen nun, wie sich unsere Wahrscheinlichkeiten (11) aus den Matrizenelementen berechnen. Nach Heisenberg gilt für den harmonischen Oszillator

$$|q(i, i-1)|^2 = \frac{i \cdot h}{2\pi^2 m \cdot \nu}, \tag{15}$$

somit erhalten wir durch Vergleich von (11), (14) und (15)

$$w(i, i-1) = \frac{16\pi^4\nu^3 e^2}{3 \cdot h \cdot c^3}|q(i, i-1)|^2. \tag{16}$$

Nach (13) klingt also ein harmonischer Oszillator genau so ab, wie nach der klassischen Theorie infolge der Strahlungsreibung. Es sei hervorgehoben, daß nach der hier vertretenen Auffassung die Strahlungsreibung der klassischen Elektrodynamik ein makrophysikalischer Effekt ist. Der einzelne Elementarprozeß erfährt keine Strahlungsdämpfung im Sinne der klassischen Elektrodynamik.

Für einen makrophysikalischen Oszillator ist außer der Energie auch noch die Angabe des Bewegungszustandes von Bedeutung. Für einen solchen Oszillator haben wir auch noch die Dämpfung der Bewegung zu untersuchen.

Von einer Bewegung können wir immer dann sprechen, wenn wir die Schrödingersche Differentialgleichung durch die Hamilton-Jacobische Differentialgleichung ersetzen können. Die Art der Bewegung erhält man dann, indem man die Phasenflächen der ψ-Wellen als W-flächen im Sinne der klassischen Mechanik deutet [1]).

[1]) Vgl. z. B. P. Debye, Phys. ZS. 28, 190, 1927.

§ 12. Fortsetzung des Beweises. Verweilzeit. Dämpfung der Bewegung. Von einer gedämpften Bewegung unseres Oszillators können wir nur dann sprechen, wenn während einer Schwingung viele Übergänge stattfinden, d. h. wenn die Schwingungsdauer des Oszillators sehr groß ist gegen die mittlere Verweilzeit des Oszillators in einem Quantenzustand. Dies wird für hinreichend hohe Quantenzahlen immer der Fall sein, da nach (11) die Übergangswahrscheinlichkeit mit der Quantenzahl unbegrenzt zunimmt, somit die Verweilzeit beliebig klein wird.

An dieser Stelle soll, bevor wir weiter auf die Dämpfung eingehen, die mittlere Verweilzeit eines Oszillators berechnet werden.

Die Wahrscheinlichkeit, daß ein Oszillator zur Zeit t einen Übergang ausführe, ist $e^{-w(i,i-1)t}$. Somit erhalten wir für die mittlere Verweilzeit

$$\tau = \int_0^\infty t \, . \, e^{-w(i,i-1)t} dt = \frac{1}{w(i,i-1)^2}\,^{1)}. \tag{17}$$

Es sei aber hier bemerkt, daß die hier eingeführte Verweilzeit nicht identisch ist mit derjenigen, von der man bei den Wienschen Kanalstrahlversuchen spricht. Die dort eingeführte Verweilzeit entspricht vielmehr unserem $\frac{1}{w(i,i-1)}$, denn die Zahl der im ursprünglichen Quantenzustand verbleibenden Oszillatoren ist ja gegeben durch

$$N_i(t) = N \, . \, e^{-w(i,i-1)t}. \tag{18}$$

Nach (14) wird für sichtbares Licht $\frac{1}{w(1,0)}$ von der Größenordnung 10^{-8} sec, in bester Übereinstimmung mit den Resultaten der Wienschen Versuche. Um genauere Aussagen der dort gemessenen Zeiten zu erhalten, müßte man allerdings statt des Oszillators das betreffende Atommodell der Rechnung zugrunde legen.

Wir kehren nun zur Untersuchung der Dämpfung der Bewegung zurück und nehmen an, daß die Schwingungsdauer unseres Oszillators sehr groß gegen die durch (17) gegebene Verweilzeit sei. Es erhebt sich nun zunächst die Frage, wie die Übergänge im Raume vor sich gehen.

---

[1]) Wenn wir anstatt des Oszillators ein anderes Modell zugrunde legen, so werden von einem gegebenen Anfangszustand aus mehrere Übergänge möglich sein, mit den Wahrscheinlichkeiten: $w^1, w^2 \dots w^\varkappa$. Für die Verweilzeit erhalten wir dann

$$\tau = \frac{1}{\left(\sum_{\alpha=1}^{\varkappa} w^\alpha\right)^2}.$$



Im Sinne von § 3 werden wir anzunehmen haben, daß einem Übergang keine raum-zeitliche Struktur zukommt. Ein Übergang läßt sich stets in einem sehr kleinen (vierdimensionalen) Weltgebiet lokalisieren. Durch diese Forderung wird die Kontinuität der beobachtbaren Bewegung garantiert, Übergänge zwischen zwei verschiedenen Punkten (kleinen Gebieten) im Raume sind dadurch ausgeschlossen. Ferner ist die Frage zu beantworten, ob die Übergangswahrscheinlichkeit vom (beobachtbaren) Orte abhängt und wie. Die klassische Elektrodynamik zeigt, daß ein Oszillator in seiner Bewegung maximal beim Durchgang durch die Ruhelage gehemmt ist, hingegen gar nicht an den Librationsgrenzen. Wir haben also anzunehmen, daß die Übergangswahrscheinlichkeit an den Umkehrpunkten verschwindet, beim Durchgang durch die Nullage aber ihr Maximum erreicht. Dies ist schon deshalb notwendig, weil die maximale Elongation für das nächst tiefere Energieniveau keine mögliche Lage mehr darstellt und wir durch unsere oben ausgesprochene Forderung Übergänge zwischen verschiedenen Punkten des Raumes verboten haben.

Um Korrespondenz mit der klassischen Elektrodynamik zu erhalten, haben wir in Verallgemeinerung von (14) anzusetzen

$$\varepsilon = \frac{16\,\pi^2\,\nu^2\,e^2}{3\,m\,c^3}\cdot\cos^2 2\,\pi\,\nu\,t, \tag{19}$$

(19) gilt nun für jedes beobachtbare kleine Zeitgebiet. Durch Mittelung über eine lange Zeit erhält man aus (19), wie es sein muß, wieder (14). Ein nach (19) gedämpfter Oszillator verhält sich, wie man ohne weiteres erkennt, genau so wie ein klassischer Oszillator. Nach (19) erhält man nämlich für die Ausstrahlung in jedem Zeit„moment“

$$\frac{dE}{dt} = \frac{dN}{dt}\cdot h\nu = N\cdot h\cdot\nu\cdot i\cdot\varepsilon = E\cdot\frac{16\,\pi^2\,\nu^2\,e^2}{3\,m\,c^3}\cos^2 2\,\pi\,\nu\,t,$$

klassisch hingegen

$$\frac{dE}{dt} = \frac{2}{3}\frac{e^2}{c^3}\dddot{x}\cdot\dot{x} = \frac{16\,\pi^2\,\nu^2\,e^2}{3\,m\,c^3}\,\frac{m\,\dot{x}^2}{2} = E\cdot\frac{16\,\pi^2\,\nu^2\,e^2}{3\,m\,c^3}\cos^2 2\,\pi\,\nu\,t\cdot$$

Man erkennt daraus sofort, daß auch die beobachtbare Bewegung des Oszillators ebenso gedämpft ist wie nach der klassischen Theorie.

§ 13. Fortsetzung des Beweises. Beliebige Systeme. Wir haben nun die oben für den Oszillator durchgeführten Betrachtungen auf ein allgemeines Modell zu übertragen. Dabei beschränken wir uns aber von vornherein auf solche Fälle, in denen man von einer beobachtbaren Bewegung sprechen kann [1]). Die betrachtete Ladung (z. B. ein Elektron)

[1]) P. Debye, Phys. ZS. 28, 170, 1927.

soll sich also auf einem hohen Quantenniveau befinden. Zwei benachbarte Quantenniveaus sollen sich ferner nur um sehr wenig voneinander unterscheiden, so daß man annähernd den Übergang $n \rightarrow (n - s)$ mit dem Übergang $(n - r) \rightarrow (n - r - s)$ hinsichtlich der Energiedifferenz und der Übergangswahrscheinlichkeit als gleich ansehen kann, wofern r und s kleine Zahlen sind. Die Quantenmechanik zeigt dann, daß die einzelnen Übergangswahrscheinlichkeiten den klassischen Fourierkoeffizienten der Bewegung proportional werden. Verwenden wir für die Übergangswahrscheinlichkeiten wieder die Beziehung (16), so ist es klar, daß die Energieabgabe einer großen Anzahl von gleichen Systemen dieselbe ist wie nach der klassischen Theorie. Bei unserer zweiten Annahme, die wohl bei allen klassisch behandelbaren Fällen zutrifft, ergibt sich aber auch, daß nach sehr langer Zeit die Energieabgabe eines einzelnen Systems im Mittel dieselbe ist wie nach der klassischen Elektrodynamik. Diese summarische Übereinstimmung genügt uns aber nicht, wir müssen auch hier wieder, um die Übereinstimmung in jedem einzelnen beobachtbaren Teile der Bahn zu erhalten, die Abhängigkeit der Übergangswahrscheinlichkeiten vom Orte mit in Rechnung ziehen. Dazu ist aber offenbar wieder notwendig, daß die Verhältnisse so liegen, daß auch während einer kleinen beobachtbaren Zeit noch sehr viele Quantenprozesse stattfinden, daß die mittlere Verweilzeit klein sei gegen die Beobachtungsdauer.

Wir vergleichen die Aussage der klassischen Elektrodynamik mit der nach unserer Auffassung resultierenden:

Klassisch:

$$\frac{dE}{dt} = \frac{2}{3}\frac{e^2}{c^3}\dddot{x}\dot{x}$$

$$= \frac{32\pi^4 e^2}{3c^3}\sum_\alpha C_\alpha^2 \nu^{\alpha 3} \sum_\beta \nu^\beta \frac{C_\beta}{C_\alpha} \cos(2\pi\nu^\alpha t + \delta^\alpha)\cos(2\pi\nu^\beta t + \delta^\beta),$$

quantentheoretisch:

$$\overline{\frac{dE}{dt}} = \sum_\alpha w^\alpha h \nu^\alpha.$$

Dabei bedeuten die C_α die Koeffizienten der Fourierentwicklung der (klassischen) Bewegung, N die Anzahl der betrachteten Quantensysteme, w^α die Wahrscheinlichkeiten der vom fix gewählten Anfangszustand möglichen Übergänge. Die w^α werden jetzt natürlich, ebenso wie dies bei (19) der Fall war, Funktionen der Zeit. Dabei zeigt sich zunächst, daß die Wahrscheinlichkeiten

$$w^\alpha = \frac{32\pi^4 e^2}{3hc^3}\nu^{\alpha 2} C_\alpha^2 \sum_\beta \nu^\beta \frac{C_\beta}{C_\alpha}\cos(2\pi\nu^\alpha t + \delta^\beta)\cos(2\pi\nu^\alpha t + \delta^\alpha) \qquad (20)$$

jetzt nicht allein von der ihnen entsprechenden Partialschwingung abhängen, sondern im allgemeinen auch von den übrigen Partialschwingungen. Mittelt man jedoch über eine hinreichend lange Zeit, so fällt diese Abhängigkeit weg, und wir erhalten aus (20)

$$w^{\alpha} = \frac{16\,\pi^4\,\nu^{\alpha^3}\,e^2}{3\,h\,c^3}\,C_{\alpha}^2 = \frac{16\,\pi^4\,\nu^{\alpha^3}\,e^2}{3\,h\,c^3}\,|q\,(n,\,n-\alpha)|^2, \tag{21}$$

wenn wir die klassischen Fourierkoeffizienten wieder durch die entsprechenden Matrizenelemente ersetzen. Die Beziehung (21) haben wir als formal identisch mit (16) anzusehen, aber hier gilt diese Relation allgemein, während sie oben nur für den Oszillator abgeleitet wurde.

Es sei hier bemerkt, daß keinerlei Erfahrungstatsachen bekannt sind, die die Ausstrahlung einer Ladung in einem kleinen Teile der Bahn mit der Theorie zu vergleichen gestatten. Wenn oben in (20) die Übereinstimmung mit der klassischen Elektrodynamik gefordert wurde, so erscheint dies vielleicht etwas willkürlich. Es ist natürlich vom Standpunkt der Erfahrung aus jeder andere Ansatz ebenso zulässig, der als zeitliches Mittel wieder (21) ergibt. Der oben eingeschlagene Weg erscheint aber als der natürlichste.

Es wurde also gezeigt, daß sich im Mittel die Bewegung einer Ladung unter dem Einfluß des „Feldes“ großer Ladungen und deren Ausstrahlung ebenso darstellen läßt wie in der klassischen Elektrodynamik. Die Bewegung eines stationären Zustandes entspricht der klassischen Bewegung ohne Berücksichtigung der Strahlungsreibung. Der Strahlungsreibung entsprechen die nach Wahrscheinlichkeitsgesetzen erfolgenden Übergänge.

Gehen wir von einem vorgegebenen Anfangszustand aus, so können wir nicht mehr eindeutig den zeitlichen Ablauf angeben. Mit wachsender Quantenzahl nimmt aber im allgemeinen die Wahrscheinlichkeit für einen bestimmten Ablauf sehr stark zu (vgl. z. B. beim Oszillator), so daß man im Grenzfall wieder zu dem üblichen zwangsläufigen Ablauf der Erscheinungen gelangt.

Für gewisse Grenzfälle (hohe Quantenzahlen usw.) verhält sich ein Probekörper unter dem Einfluß großer Ladungen tatsächlich wie im elektromagnetischen Felde. Wir haben uns jetzt der Frage zuzuwenden, wie dieses „Feld“ durch die großen Ladungen erzeugt wird.

§ 14. Elektronen- und Lichtquantenfeld. Wir gehen wieder vom klassischen Felde eines harmonischen Oszillators aus. Dieses läßt sich nach Abraham[1]) aus zwei Teilen zusammensetzen. Der erste Teil

[1]) M. Abraham, Theorie der Elektrizität.

des Feldes ist mit keiner Energieabgabe des Systems verknüpft. Er ist in der Nähe des Oszillators maßgebend und stellt das durch die Bewegung modifizierte Coulombsche Feld der schwingenden Ladung dar. Der zweite Teil des Feldes, der in großer Entfernung vom Oszillator allein in Betracht kommt, stellt eine Kugelwelle dar, die Energie nach außen führt.

Diese Zweiteilung des Feldes, die in der klassischen Theorie rein formal auftritt, hat für unsere Auffassung prinzipielle Bedeutung. Die mit Energieströmung verbundene Kugelwelle entspricht offenbar einem Schwarm von Lichtquanten; das Feld in der Nähe des Oszillators können wir als „Elektronenfeld“ bezeichnen.

Das „Elektronenfeld“ ist mit keiner Energieströmung verbunden. Bisher können wir es lediglich im Falle ruhender oder im äquivalenten Falle der gleichförmigen Translation (die daraus durch eine Lorentztransformation folgt) streng angeben. Es setzt sich dann linear aus den Coulombschen Feldern der einzelnen Elektronen zusammen.

Wichtiger ist das „Lichtquantenfeld“, d. h. der Schwarm von Lichtquanten, der von einem schwingenden Ladungssystem emittiert wird. Den Emissionsprozeß der Lichtquanten können wir uns nach dem Postulat von der Analogie zwischen Lichtquant und Elektron analog vorstellen wie etwa die Emission von Photoelektronen[1]). Der Lichtquantenschwarm wird beschrieben durch eine ψ-Welle, die in großer Entfernung vom emittierenden System der gewöhnlichen Wellengleichung genügt. In der Nähe des Oszillators hingegen wird die ψ-Welle modifiziert sein, in einer Art, die von der Natur des erregenden Systems abhängt[2]).

Wir können jetzt auch noch etwas genauer auf den Resonanzfall eingehen als dies oben bei der Behandlung der Dispersion möglich war. Die mathematischen Methoden der Quantenmechanik versagen zwar für

---

[1]) G. Beck, ZS. f. Phys. **41**, 450, 1927.

[2]) Eine zwangsläufige, befriedigende Ableitung hierfür ist zurzeit noch nicht möglich, weil die Wechselwirkungsenergie zwischen dem Oszillator und dem emittierten Lichtquant nicht bekannt ist. Jedenfalls läßt sich aber zeigen, daß die empirisch bekannte ψ-Welle, welche die relative Anzahl der in der x-z-Ebene polarisierten Lichtquanten, welche ein in der z-Achse orientierter Oszillator emittiert, festlegt, tatsächlich die Analogie mit den Photoelektronen aufweist. Es wird nämlich

$$\psi = \frac{p(r - ct)}{r} \sin\vartheta \cos\varphi.$$

Dieses ψ genügt in hinreichend großer Entfernung vom Oszillator der Wellengleichung, in der Nähe des Oszillators hingegen einer Differentialgleichung von der Gestalt

$$\Box\,\psi + \frac{4\pi i}{h}\frac{V}{c^2}\frac{\partial\psi}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial x}(\varrho\, \mathfrak{v}_z).$$

diesen Fall, aber es läßt sich leicht zeigen, daß nach unserer Auffassung die sogenannte „Resonanzkatastrophe“ nicht eintritt. Betrachten wir klassisch einen harmonischen Oszillator unter dem Einfluß einer Welle, so nimmt bei ungedämpfter Bewegung im Falle der Resonanz die Amplitude der Schwingung unbegrenzt zu; erst durch die Mitberücksichtigung der Strahlungsdämpfung erreicht man, daß ein stationärer Zustand eintritt. Ähnlich liegen auch in unserem Falle die Verhältnisse. Ein Oszillator unter der Einwirkung eines Schwarmes von Lichtquanten besitzt offenbar eine bestimmte Wahrscheinlichkeit für einen Übergang zum nächsthöheren Quantenzustand unter Absorption eines Lichtquants. Die Schwingung würde sich daher mit der Zeit beliebig weit aufschaukeln, wenn nicht eine Wahrscheinlichkeit dafür da wäre, daß ein angeregter Oszillator wieder emittiert. Der stationäre Zustand wird offenbar dann eintreten, wenn die Absorptionswahrscheinlichkeit gerade gleich der Emissionswahrscheinlichkeit geworden ist.

§ 15. Schlußbemerkungen. Die mitgeteilten Überlegungen zeigen, daß die Möglichkeit besteht, die Feldphysik statistisch zu fundieren. Eine direkte Bestätigung der dargelegten Auffassung scheint vorderhand lediglich in der exakten Deutung der Wienschen Leuchtdauerversuche an Wasserstoffkanalstrahlen möglich zu sein, der lediglich rechnerische Schwierigkeiten im Wege stehen. Die exakte Theorie des Comptoneffekts hingegen kann erst dann gegeben werden, wenn das Zweikörperproblem der rechnerischen Behandlung zugänglich gemacht ist, da ja dabei der merkliche Rückstoß des zerstreuenden Elektrons eine Rolle spielt. Immerhin läßt sich schon ohne Rechnung einsehen, daß sich dabei kein von den bisherigen Theorien merklich abweichendes Resultat ergeben kann.

Was die formale Durchführung der hier geschilderten Auffassung betrifft, so stehen dieser beträchtliche Schwierigkeiten im Wege. Diese gehen letzten Endes darauf zurück, daß es mit den bekannten Hilfsmitteln schwerlich möglich ist, den in § 4 geschilderten Verhältnissen Rechnung zu tragen.

An dieser Stelle soll lediglich noch der Hoffnung Ausdruck gegeben werden, daß sich die Analogie zwischen Lichtquant und Elektron als brauchbares Hilfsmittel erweisen möge, um dem Verständnis der Polarisationserscheinungen und des rotierenden Elektrons näher zu kommen.

Wien, III. physikalisches Institut der Universität.

Die Energieberechnung in einem sehr vereinfachten Vierkörperproblem.

Von **K. F. Niessen** in Utrecht.

Mit 9 Abbildungen. (Eingegangen am 14. April 1927.)

Ein besonderer Fall aus dem Vierkörperproblem wird klassisch behandelt mit der Absicht, das Ergebnis in einer zweiten Abhandlung auf die Quantentheorie des angeregten Wasserstoffmoleküls mit Einführung halber Quantenzahlen anzuwenden.

Wir betrachten vier Körper, wovon zwei außerordentlich schwer sind im Vergleich zu den beiden anderen. Bestehen zwischen diesen Körpern abstoßende oder anziehende Kräfte, die umgekehrt proportional dem Quadrat des gegenseitigen Abstandes wirken, und sind diese so beschaffen, daß einer der leichteren Körper einen großen Kreis um den Komplex der übrigen beschreiben kann, so lassen sich stationäre Konfigurationen angeben, wovon wir die Energie berechnen werden (d. h. ausgedrückt in Parametern J_1, J_2, J_3, J_4 und d, die das System völlig bestimmen).

Denkt man sich zuerst den meist entfernten Körper in einem unendlichen Abstand, so läßt sich für die drei übrigen leicht eine mögliche, bleibende Konfiguration erdenken.

Im Gegensatz zu den leichteren Körpern, die sofort auf eine momentan schwankende Kraft reagieren, bleiben die schweren Körper praktisch in Ruhe, wenn nur das Zeitmittel aller hierauf wirkenden Kräfte verschwindet.

Das kann z. B. der Fall sein, wenn sie einander abstoßen und vom dritten Körper angezogen werden; es kann aber ebensogut eintreten, wenn alle drei Körper einander anziehen.

Wir denken uns die schweren Körper immer links und rechts angeordnet und bezeichnen sie mit L und R. Ihr Abstand sei:

$$LR = 2\,d.$$

Den dritten Körper, der fortwährend in ihrer Nähe bleibt, nennen wir J (den inneren), während der vierte, den wir vorläufig unendlich weit entfernt angenommen haben, A (der äußere) heißt.

Mit (LRJ) bezeichnen wir die Konfiguration von L, R und J, auch wenn noch A um sie kreist. Ist A ins Unendliche gebracht, so ist (LRJ) ungestört, und wir schreiben dann $(LRJ)_0$.

Das ganze Gebilde heißt $\{(LRJ)\,A\}$.



diesen Fall, aber es läßt sich leicht zeigen, daß nach un
die sogenannte „Resonanzkatastrophe" nicht eintritt.
klassisch einen harmonischen Oszillator unter dem Ein
so nimmt bei ungedämpfter Bewegung im Falle der
Amplitude der Schwingung unbegrenzt zu; erst durch
sichtigung der Strahlungsdämpfung erreicht man, da
Zustand eintritt. Ähnlich liegen auch in unserem Fall
Ein Oszillator unter der Einwirkung eines Schwarmes
besitzt offenbar eine bestimmte Wahrscheinlichkeit fü
zum nächsthöheren Quantenzustand unter Absorption
Die Schwingung würde sich daher mit der Zeit beliebig
wenn nicht eine Wahrscheinlichkeit dafür da wäre, d
Oszillator wieder emittiert. Der stationäre Zustand w
eintreten, wenn die Absorptionswahrscheinlichkeit g
Emissionswahrscheinlichkeit geworden ist.

§ 15. Schlußbemerkungen. Die mitgete
zeigen, daß die Möglichkeit besteht, die Feldphysi
dieren. Eine direkte Bestätigung der dargelegten
vorderhand lediglich in der exakten Deutung der
dauerversuche an Wasserstoffkanalstrahlen möglich
rechnerische Schwierigkeiten im Wege stehen. Die
Comptoneffekts hingegen kann erst dann gegeben
Zweikörperproblem der rechnerischen Behandlung
ist, da ja dabei der merkliche Rückstoß des zerstre
Rolle spielt. Immerhin läßt sich schon ohne Rechn
dabei kein von den bisherigen Theorien merklich
ergeben kann.

Was die formale Durchführung der hier ge
betrifft, so stehen dieser beträchtliche Schwierigk
gehen letzten Endes darauf zurück, daß es mit den
schwerlich möglich ist, den in § 4 geschilderten
zu tragen.

An dieser Stelle soll lediglich noch der Hof
werden, daß sich die Analogie zwischen Licht
brauchbares Hilfsmittel erweisen möge, um
Polarisationserscheinungen und des rotierenden El

Wien, III. physikalisches Institut der Uni

als Brennpunkte
chnittliche Kraft
auch in der all-
, so daß sie durch
rden kann, da der
rfügung steht.

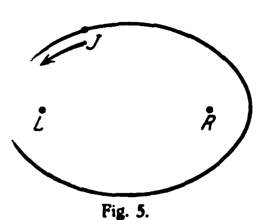


Fig. 5.

, sobald wir die Impulse
in der Bewegung von J

den Koordinaten

$$\frac{L - JR}{2},$$

ınd einer beliebigen Ebene

$$J_3 = \int_0^{2\pi} p_\varphi \, d\varphi, \qquad (1)$$

urück zwischen dem kleinsten
integrieren sind.

er der Größe d_0 noch drei Inte-
n J, eine sogenannte Zerlegungs-
Achse.

noch die Stationaritätsbedingung
eine Gleichung gibt (Diss. S. 38).
ıgen dann die drei Integrations-
en:

$$d_0 (J_1, J_2, J_3).$$

dem Unendlichen in einen Abstand
RJ) angezogen, so können wir A
n lassen, etwa in der Mittelebene [1])

nalitätsfaktoren für L und R gleich sind.

Beispiele für $(LRJ)_0$ liefern die Fig. 1 und 2. Die Abstoßung zwischen L und R sei $f/4\,d^2$, die Anziehung zwischen J und L oder R sei a/ϱ^2. J bewegt sich in einem Kreise in der Mittelebene von LR, so daß L und R im Gleichgewicht sind, sobald die Bedingung

$$\frac{a}{\varrho^2}\,\frac{d}{\varrho} = \frac{f}{4\,d^2}$$

erfüllt ist.

Im Falle $f = a$ findet man die Stationaritätsbedingung (d. h. die Bedingung dafür, daß L und R an ihrer Stelle bleiben) für alle Bewegungstypen von J vollständig in meiner Dissertation [1]) besprochen.

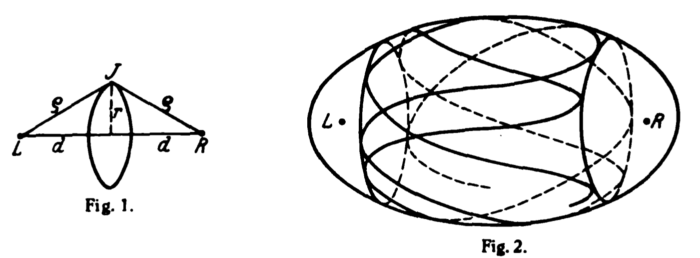


Fig. 1. Fig. 2.

So kann J z. B. eine Lissajoussche Kurve auf einer Zone eines Ellipsoids (mit den Brennpunkten L und R) beschreiben und trotzdem die Körper L und R in Ruhe lassen (Fig. 2). Die Zone wird von der Kurve ganz ausgefüllt.

Auch bestehen stationäre Gruppierungen, wo die Bahn einen ringförmigen Umdrehungskörper ausfüllt, der von konfokalen Ellipsoiden

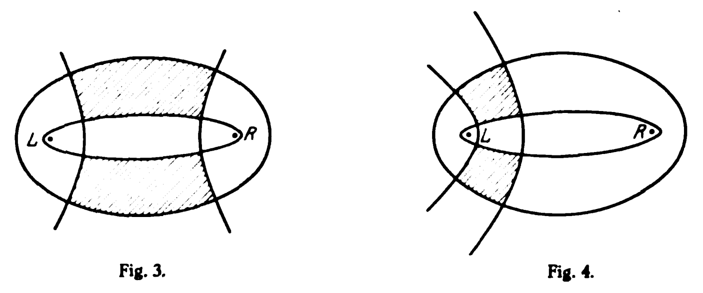


Fig. 3. Fig. 4.

und Hyperboloiden ausgeschnitten wird; der Ausschnitt ist in den Fig. 3 und 4 schraffiert. Wir werden in dieser Abhandlung nur die in bezug auf L und R symmetrisch gelegenen Gebiete betrachten.

Ein anderes Beispiel für $(LRJ)_0$, wo diesmal nur Anziehungskräfte auftreten, ist folgendes.

---

[1]) K. F. Niessen, Diss. Utrecht, 1922.

Lassen wir J (Fig. 5) in einer Ellipse um L und R als Brennpunkte laufen, so wissen wir (Dissertation S. 69), daß die durchschnittliche Kraft von J auf L und R nach auswärts gerichtet und (wie auch in der allgemeinsten Bewegung von J) für beide gleich groß ist, so daß sie durch eine Anziehung zwischen L und R kompensiert werden kann, da der Proportionalitätsfaktor dieser Kraft uns noch zur Verfügung steht.

Wir werden uns im folgenden niemals mit Bewegungen von J in einer Ebene beschäftigen.

Durch Zufügung einer nicht zu großen Rotation um die Achse LR könnte man leicht ein stationäres räumliches Modell angeben, indem man wieder nur Anziehungskräfte zugrunde legt.

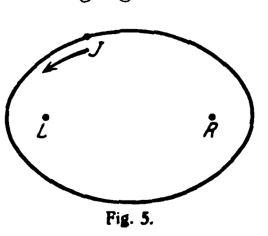


Fig. 5.

Die Gesamtenergie von $(LRJ)_0$ ist bekannt, sobald wir die Impulse J_1, J_2, J_3 kennen, welche den Winkelvariablen in der Bewegung von J entsprechen.

Sind p_ξ, p_η, p_φ die Impulse, zugehörig zu den Koordinaten

$$\xi = \frac{JL + JR}{2}, \quad \eta = \frac{JL - JR}{2},$$

φ = Winkel zwischen der Ebene LRJ und einer beliebigen Ebene durch die Achse LR, so haben wir:

$$J_1 = \oint p_\xi \, d\xi, \quad J_2 = \oint p_\eta \, d\eta, \quad J_3 = \int_0^{2\pi} p_\varphi \, d\varphi, \tag{1}$$

wo die beiden ersten Integrale hin und zurück zwischen dem kleinsten und dem größten Wert der Variablen zu integrieren sind.

Die Impulse p_ξ, p_η, p_φ enthalten außer der Größe d_0 noch drei Integrationskonstanten: die Gesamtenergie von J, eine sogenannte Zerlegungskonstante und das Impulsmoment um die Achse.

Zu den drei Gleichungen (1) kommt noch die Stationaritätsbedingung für L und R hinzu, die wesentlich nur eine Gleichung gibt (Diss. S. 38).

Aus diesen vier Gleichungen folgen dann die drei Integrationskonstanten und d_0, so daß wir schreiben:

$$E_0(J_1, J_2, J_3) \quad \text{und} \quad d_0(J_1, J_2, J_3).$$

Bringen wir nun den Körper A aus dem Unendlichen in einen Abstand $R \gg d_0$ zurück, und wird er von (LRJ) angezogen, so können wir A hierum z. B. einen Kreis beschreiben lassen, etwa in der Mittelebene [1])

[1]) Vorausgesetzt, daß die Proportionalitätsfaktoren für L und R gleich sind.

von LR mit einer passenden Winkelgeschwindigkeit Ω, die wir im Vergleich mit der von J um die Achse LR sehr klein annehmen.

$(LRJ)_0$ ist nun in (LRJ) übergegangen, und zwar weil

1. die Bahn von J durch die Störung durch A direkt verzerrt wird;
2. weil der Abstand $2d$ von L nach R geändert wird.

Letzteres geschieht nämlich: a) weil A auf L und R mit einer Kraft wirkt, deren horizontale Komponente, nach der Zeit gemittelt, nicht verschwindet; b) weil J nun auch wegen seiner (aus dem ersten Grunde) geänderten Bahn und Geschwindigkeit ein anderes Zeitmittel für die horizontalen Anziehungskomponenten auf L und R ergibt.

Wir müssen also für L und R einen anderen gegenseitigen Abstand finden, damit sie in Ruhe bleiben, d. h. statt d_0 müssen wir $d_0 - \Delta$ annehmen. In einer stabilen Konfiguration (LRJ) ist selbstverständlich

$$\Delta \ll d_0.$$

Wie ist nun eine vorläufige Abschätzung der Gesamtenergie von $\{(LRJ)A\}$ zu erhalten?

Bringen wir A künstlich über Kreise mit immer größer werdendem Fahrstrahl R und mit einer sich der Null nähernden Geschwindigkeit ins Unendliche, so empfindet die Konfiguration (LRJ) dies als eine adiabatische Änderung eines Parameters R, dank der Tatsache, daß J das Gebiet, worin er sich bewegen kann, schon in allerlei Richtungen durchkreuzt hat, bevor der Fahrstrahl nach A einigermaßen seine Lage geändert hat.

(LRJ) wird schließlich bei $R = \infty$ in die Konfiguration $(LRJ)_0$ übergehen, deren Energie betrug

$$E_0(J_1, J_2, J_3) = E(J_1, J_2, J_3, d_0),$$

wenn wir unter $E(J_1, J_2, J_3, d)$ im allgemeinen die Energie einer ungestörten Konfiguration (LRJ) verstehen, die zwar die Impulse J_1, J_2, J_3 hat, worin aber L und R nicht stationär sind, so daß ihr Abstand $2d$ sich langsam zu ändern beginnt.

Betrachten wir nun in $\{(LRJ)A\}$ die Summe von kinetischer Energie von J, potentieller Energie von J in bezug auf L und R, potentieller Energie von L in bezug auf R, was wir zusammen die direkte Energie von (LRJ) nennen können, so geht diese im Limes $R = \infty$ über in $E_0(J_1, J_2, J_3)$.

In $\{(LRJ)A\}$ haben wir es weiter noch zu tun mit der kinetischen Energie von A, sozusagen der direkten Energie von A, und der potentiellen Energie zwischen (LRJ) und A. Für die Summe beider be

kommen wir einen angenäherten Wert, wenn wir in Gedanken die Konfiguration (LRJ) sich langsam zu einem einzigen Körper zusammenballen lassen. Daß dafür unendlich groß werdende Kräfte zu überwinden sind, können wir außer acht lassen, weil das für die Bewegung von A ohne Belang ist.

Dank der großen Beweglichkeit von J wird A eigentlich praktisch nur beeinflußt von L, R und einem bestimmten ringförmigen Bande um LR, das die Wirkung von J ersetzen kann, wenn die Wirkung jedes Volumenelements der durchschnittlichen Zeit proportional ist, während welcher J sich darin befand.

In der Energie von A tritt selbstverständlich d als Parameter auf. Verkleinern wir nun langsam das Gebilde von L, R und dem Ring zu einem Körper, dann wird sozusagen nur d langsam geändert.

Das Impulsmoment J_4 von A um die Achse bleibt also konstant; auch bleibt die Bewegung von A kreisförmig, bis schließlich bei $d = 0$ $R = R_0$ geworden ist.

Die Gesamtenergie von A (kinetische + potentielle Energie in bezug auf das einzige Attraktionszentrum) hängt nun außer von der Anziehungskonstante noch ab von J_4 oder von R_0, und wir stellen es deshalb dar durch

$$E'(J_4).$$

Als erste Annäherung der Gesamtenergie E von $\{(LRJ)A\}$ erwarten wir also

$$E_0(J_1, J_2, J_3) + E'(J_4).$$

Die Aufgabe ist nun, die Korrektionsenergie W zu bestimmen in

$$\mathsf{E} = E_0(J_1, J_2, J_3) + E'(J_4) + W.$$

Schon früher zeigten wir, daß in $\{(LRJ)A\}$

$$d = d_0 - \Delta$$

ist.

Zur Berechnung von W müssen wir noch Näheres aussagen über die Art der gegenseitigen Kräfte, an denen A beteiligt ist. Die Kräfte zwischen L, R und J können wir vorläufig unberücksichtigt lassen.

Am bequemsten ist es, für die potentielle Energie von A zu schreiben:

$$\frac{k}{AL} + \frac{k}{AR} + \frac{l}{AJ}.$$

Ist dann k oder l positiv, so bezieht sich dies Glied auf eine Abstoßung, im entgegengesetzten Falle auf eine Anziehung. Jedenfalls muß, wenn L, R und J aufeinandergebracht sind, für A eine Anziehung übrigbleiben, also muß sein:

$$2k + l < 0, \quad 2k + l = -g, \quad g > 0.$$



Vernachlässigen wir Größen von der Ordnung $(d/R)^4$ gegenüber 1, so läßt sich berechnen (§ 1), daß für $\{(LRJ)A\}$, wo $d = d_0 - \Delta$ ist, gilt:

$$W = \frac{\Delta^2}{2} \frac{\partial^2 E}{\partial d^2}(J_1, J_2, J_3, d_0) + \frac{1}{2 R_0^3}\left[\tfrac{1}{2} l \overline{q^2} - l \overline{p^2} - k d^2 - k d^2\right].$$

Hier ist p die Ausweichung von J aus der Mittelebene und q der Abstand von der Achse (Fig. 6). Die Zeitmittel sind zu berechnen, als ob J eine ungestörte Bewegung in einem Zweizentrenproblem mit Impulsen J_1, J_2, J_3 und bei einem Abstand $2d = 2(d_0 - \Delta)$ zwischen L und R ausführte. Weil wir das Zweizentrenproblem vollständig beherrschen, würden $\overline{p^2}$ und $\overline{q^2}$ sich berechnen lassen, sobald $d = d_0 - \Delta$ bekannt wäre.

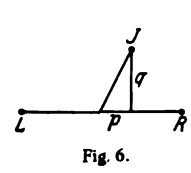


Fig. 6.

Wenn wir nun in der W-Formel zur Orientierung überall $\Delta = 0$, also $d = d_0$ genommen hätten, von welcher Ordnung würde dann der Fehler gewesen sein?

Zur Beantwortung dieser Frage wird in § 2 gezeigt, daß Δ/d von der Ordnung $(d/R)^3$ und $\partial^2 E/\partial d^2$ von der Ordnung $1/d^3$ ist.

Der Fehler in dem ersten Term von W ist also von der Ordnung

$$d^2 \left(\frac{d}{R}\right)^6 \frac{1}{d^3}.$$

Weiter sind $\overline{p^2}$ und $\overline{q^2}$ von derselben Größenordnung wie d^2. Berechnet man diese Größen dann in einer Konfiguration $(LRJ)_0$ mit $d = d_0$ statt $d = d_0 - \Delta$ (wiewohl mit denselben J_1, J_2, J_3), so sind diese mit einem Fehler $\sim d.\Delta$ behaftet.

Dasselbe gilt für d^2 in dem Faktor [ ] für W, so daß der Fehler im zweiten Term von W von der Ordnung wird:

$$\frac{1}{R^3} d \cdot \Delta \sim \frac{1}{R^3} d \cdot d \cdot \left(\frac{d}{R}\right)^3.$$

Um zu entscheiden, ob dies Glied relativ groß oder klein ist, bemerken wir, daß

$$E'(J_4) = -\frac{q}{2 R_0}$$

ist, weil die Gesamtenergie in einer Kreisbewegung gleich der Hälfte der potentiellen Energie ist, falls es sich um Coulombsche oder Newtonsche Kräfte handelt.

Der totale Fehler in W wird also

$$\sim E'(J_4) \cdot \left(\frac{d}{R}\right)^5$$

und ist gegenüber $E'(J_4)$, also auch in W, zu vernachlässigen.

Wir können also ruhig setzen:

$$W = \frac{1}{2 R_0^3} [\tfrac{1}{2} l \overline{q^2} - l \overline{p^2} - k d_0^2 - k d_0^2]$$

und $\overline{p^2}$ und $\overline{q^2}$ aus (LRJ) mit J_1, J_2, J_3 und d_0 bestimmen.

Diese allgemeine Endformel für die Zusatzenergie wird später in einer Abhandlung über die Ionisierungsspannung und das Viellinienspektrum von Wasserstoff angewandt werden.

Anhang.

§ 1. Die Berechnung von W bei $d = d_0 - \Delta$. Wir gehen aus von $(LRJ)_0$ mit J_1, J_2, J_3 und d_0 und bringen L und R adiabatisch bis auf einen gegenseitigen Abstand $2d = 2(d_0 - \Delta)$, wo wir Δ vorläufig als bekannt annehmen.

Weil die Impulse bei dieser adiabatischen Änderung konstant bleiben. nimmt die Energie von $E_0(J_1, J_2, J_3) = E(J_1, J_2, J_3, d_0)$ zu auf

$$E(J_1, J_2, J_3, d_0 - \Delta).$$

Die Zunahme beträgt also:

$$-\frac{\partial E}{\partial d}(J_1, J_2, J_3, d_0) . \Delta + \frac{1}{2} \frac{\partial^2 E}{\partial d^2}(J_1, J_2, J_3, d_0) . \Delta^2.$$

Ist $f/2d$ die potentielle Energie zwischen L und R und $\overline{K}(J_1, J_2, J_3, d)$ das Zeitmittel der Kraft, die J sowohl auf L wie auf R ausübt, positiv gerechnet, wenn sie auswärts gerichtet ist, so ist die Stationaritätsbedingung für die Ausgangskonfiguration $(LRJ)_0$ enthalten in:

$$\overline{K}(J_1, J_2, J_3, d_0) + \frac{f}{4 d_0^2} = 0. \tag{2}$$

Stellen wir die Energie von J selber, d. h. die Summe seiner kinetischen und seiner potentiellen Energie in bezug auf L und R dar durch A, so gilt im allgemeinen

$$E(J_1, J_2, J_3, d) = A(J_1, J_2, J_3, d) + \frac{f}{2d},$$

$$\frac{\partial E}{\partial d}(J_1, J_2, J_3, d) = \frac{\partial A}{\partial d}(J_1, J_2, J_3, d) - \frac{f}{2 d^2}.$$

Wir werden nun zeigen, daß

$$\overline{K}(J_1, J_2, J_3, d) = -\frac{1}{2} \frac{\partial A}{\partial d}(J_1, J_2, J_3, d), \tag{3}$$

und zwar mittels eines Gedankenprozesses, in dem wir für einen Moment $f = 0$ annehmen.

Werden nun sowohl L wie R langsam über einen Abstand δ (der nichts mit Δ zu tun hat!) nach innen gebracht, so brauchen wir nur Arbeit zu leisten gegen die Kräfte $\overline{K}$, die J auf beide ausübt.

Wir leisten also die Arbeit $2\overline{K}(J_1, J_2, J_3, d) \cdot \delta$. Diese erscheint als Zunahme der Energie von J (das ist kinetische Energie + potentielle Energie in bezug auf L und R), die wegen der adiabatisch gedachten Änderung geschrieben werden kann als

$$\frac{\partial A}{\partial d}(J_1, J_2, J_3, d) \cdot - \delta.$$

Gleichsetzen beider Ausdrücke liefert (3).

Wir haben also

$$\frac{\partial E}{\partial d}(J_1, J_2, J_3, d) = -2\overline{K}(J_1, J_2, J_3, d) - \frac{f}{2d^2}$$

und weiter nach (2)

$$\frac{\partial E}{\partial d}(J_1, J_2, J_3, d_0) = 0.$$

Nach Ausführung der adiabatischen Änderung ist die Gesamtenergie also geworden:

$$\text{I.} \qquad E(J_1, J_2, J_3, d) = E_0(J_1, J_2, J_3) + \frac{\Delta^2}{2}\frac{\partial^2 E}{\partial d^2}(J_1, J_2, J_3, d_0).$$

Wir müssen nun auch noch L und R festhalten, weil sie sonst nicht an ihrem Orte stehenbleiben. Bringen wir aber den Körper A langsam aus dem Unendlichen auf den richtigen Kreis R, während seine Winkelgeschwindigkeit von Null aus alle den Fahrstrahlen entsprechenden Werte durchläuft, bis sie bei R den kleinen Wert Ω erreicht, so können wir am Ende dieses zweiten Prozesses L und R ruhig loslassen. Sie bleiben jetzt stehen.

Die Gesamtenergie von $\{(LRJ)A\}$ besteht nun aus:

I. der Energie von $(LRJ)_{d_0-\Delta}$, übrigens ungestört;

II. der Energiezunahme von J in $(LRJ)_{d_0-\Delta}$, d. h. der Zunahme der kinetischen Energie von J und der potentiellen Energie in bezug auf L und R;

III. der gegenseitigen Energie l/ϱ zwischen A und J, wenn ϱ der Abstand beider ist;

IV. der potentiellen Energie von A in bezug auf L und R;

V. der kinetischen Energie von A.

Einige dieser Beiträge schwanken im Laufe der Zeit. Bildet man aber von allen ihre Zeitmittel, die durch Überstreichen angedeutet werden, und addiert diese, so bekommt man ebensogut die Gesamtenergie.

I ist konstant und schon berechnet worden.

$\overline{\text{II}} + \overline{\text{III}} = \overline{l/\varrho}$, nach einem bekannten Satz aus der Störungsrechnung zeitlich zu mitteln über die ungestörte Bewegung, d. h. $\overline{1/\varrho}$ ist zu berechnen, indem man A in der Entfernung $OA = R$ annimmt und trotzdem J mit J_1, J_2, J_3 als Impulsen, aber mit $d = d_0 - \Delta$, eine ungestörte Zweizentrenbewegung ausführen läßt.

$$\text{IV} = \frac{2k}{(d^2 + R^2)^{1/2}} \text{ mit } d = d_0 - \Delta.$$

$\text{V} = \frac{1}{2} m_a R^2 \Omega^2$, wenn m_a die Masse von A ist.

Fangen wir an mit der Berechnung von $\overline{1/\varrho}$. Wir betrachten räumliche Bewegungen von J und zerteilen das Gebiet, worin die Bahn von J sich ausbreitet, in schmale kreisförmige Ringe, deren Ebene senkrecht auf und deren Mittelpunkt in der Achse liegt (Fig. 7).

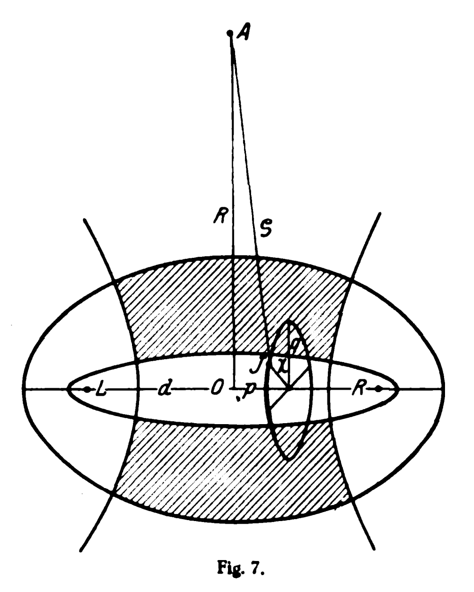


Fig. 7.

Der Strahl des Ringes ist q, der Abstand seiner Ebene von O ist p. Ein Winkel χ gibt die Lage von J an. Weil das Zweizentrenproblem symmetrisch ist in bezug auf L und R, hat J in allen Punkten eines solchen Ringes dieselbe potentielle Energie und folglich auch dieselbe kinetische Energie.

Deshalb können wir zur Berechnung von $\overline{1/\varrho}$ den Mittelwert von $1/\varrho$ über den Ring bilden, nicht nach der Zeit, sondern einfach über den Weg, dann diesen multiplizieren mit der Wahrscheinlichkeit, daß J sich in einem gegebenen Moment auf diesem Ring befinden wird[1]) und schließlich dies Produkt über alle Ringe integrieren. Nun ist in Fig. 7:

$$\frac{1}{\varrho} = \frac{1}{\sqrt{R^2 - 2qR\cos\chi + q^2 + p^2}}$$

---

[1]) Diese Wahrscheinlichkeit ist nichts anderes, als die totale Aufenthaltsdauer von J im Ring während einer langen Beobachtungszeit τ, dividiert durch τ.

und, weil $\frac{p}{R} \ll 1$, $\frac{q}{R} \ll 1$:

$$\frac{1}{\varrho} = \frac{1}{R}\left[1 + \frac{q}{R}\cos\chi - \frac{1}{2}\frac{q^2}{R^2} - \frac{1}{2}\frac{p^2}{R^2} + \frac{3}{2}\frac{q^2}{R^2}\cos^2\chi\right].$$

Das Mitteln über den Ring erfolgt bloß durch:

$$\overline{\cos\chi} = 0, \qquad \overline{\cos^2\chi} = \tfrac{1}{2},$$

so daß das gesuchte Zeitmittel ist:

$$\overline{\frac{1}{\varrho}} = \frac{1}{R}\left[1 - \frac{1}{2}\frac{\overline{p^2}}{R^2} + \frac{1}{4}\frac{\overline{q^2}}{R^2}\right],$$

wo $\overline{p^2}$ und $\overline{q^2}$ ebenfalls Zeitmittel sind, zu berechnen in einem ungestörten Zweizentrenproblem mit J_1, J_2, J_3 und $d = d_0 - \varDelta$.

Schreiben wir der Kürze halber

$$-\frac{1}{2}\frac{\overline{p^2}}{d^2} + \frac{1}{4}\frac{\overline{q^2}}{d^2} = G, \tag{3a}$$

so ist

$$\overline{\frac{1}{\varrho}} = \frac{1}{R}\left[1 + G\frac{d^2}{R^2}\right].$$

Sowohl hier wie in IV und V muß noch R bestimmt werden, weshalb wir jetzt die Bewegung von A betrachten. Für die langsame Bewegung von A ist neben der Wirkung von L und R nur das Zeitmittel der Wirkung von J maßgebend, so daß A sich in dem Potentialfelde

$$\frac{2k}{(d^2+R^2)^{1/2}} + \overline{\frac{l}{\varrho}} = \frac{2k}{(d^2+R^2)^{1/2}} + \frac{l}{R}\left(1 + G\frac{d^2}{R^2}\right).$$

befindet. Dieser Ausdruck, differenziert nach R, liefert die Zentripetalkraft, also

$$-\frac{k\,2R}{(d^2+R^2)^{3/2}} - \frac{l}{R^2} - 3lG\frac{d^2}{R^4} = m_a\,\Omega^2 R,$$

und entwickelt nach d/R

$$\frac{1}{R^2}\left[-2k - l + (3k - 3lG)\frac{d^2}{R^2}\right] = m_a\,\Omega^2 R.$$

Führen wir ein:

$$lG - k = K \tag{3b}$$

neben der früheren Zahl g:

$$2k + l = -g, \qquad g > 0,$$

so ergibt sich

$$\frac{1}{R^2}\left(g - 3K\frac{d^2}{R^2}\right) = m_a\,\Omega^2 R. \tag{4}$$

Beziehen wir nun R auf den Wert R_0, entsprechend $d = 0$, so benutzen wir die Relation

$$m_a \Omega R^2 = m_a \Omega_0 R_0^2 = J_4,$$

die die Konstanz des Impulsmomentes von A während der langsamen Änderung von d ausdrückt. (Ω_0 bezieht sich analog auf $d = 0$.)

In (4) gibt es

$$\frac{1}{R^2}\left(g - 3K\frac{d^2}{R^2}\right) = \frac{J_4^2}{m_a R^3},$$

$$R\left(1 - \frac{3K}{g}\frac{d^2}{R^2}\right) = \frac{J_4^2}{m_a g}.$$

Bedenken wir, daß

$$\frac{J_4^2}{m_a g} = R_0$$

ist, was schon aus obenstehendem für $d = 0$ folgt, so bekommen wir

$$R = R_0\left(1 + \frac{3K}{g}\frac{d^2}{R^2}\right),$$

und wenn $(d/R)^4$ gegenüber 1 vernachlässigt wird:

$$R = R_0\left(1 + \frac{3K}{g}\frac{d^2}{R_0^2}\right). \tag{5}$$

Jetzt lassen sich alle Energiebeträge in R_0 ausdrücken:

$$\overline{\text{II}} + \overline{\text{III}} = \frac{l}{R_0}\left[1 + \left(G - \frac{3K}{g}\right)\frac{d^2}{R_0^2}\right],$$

$$\text{IV} = \frac{2k}{R}\left(1 - \frac{1}{2}\frac{d^2}{R^2}\right) = \frac{2k}{R_0}\left(1 - \frac{6K+g}{2g}\frac{d^2}{R_0^2}\right),$$

$$\text{V} = \frac{1}{2} m R^2 \Omega^2 = \frac{1}{2}\frac{J_4^2}{m R^2} = \frac{1}{2R_0}\left(g - 6K\frac{d^2}{R_0^2}\right).$$

Addieren wir noch I, so wird die Gesamtenergie E

$$E = E_0(J_1, J_2, J_3) + \frac{\Delta^2}{2}\frac{\partial^2 E}{\partial d^2}(J_1, J_2, J_3, d_0) + \frac{2k+l}{2R_0} + \frac{K}{R_0}\cdot\frac{d^2}{R^2}.$$

Da

$$\frac{2k+l}{2R_0} = \frac{-g}{2R_0} = E'(J_4),$$

haben wir mit Anwendung von (3a) und (3b) und bei Vernachlässigung von $(d/R)^4$ gegen 1

$$W = \frac{\Delta^2}{2}\frac{\partial^2 E}{\partial d^2}(J_1, J_2, J_3, d_0) + \frac{1}{2R_0^3}\left(\frac{1}{2} l\overline{q^2} - l\overline{p^2} - kd^2 - kd^2\right).$$

§ 2. Berechnung von Δ/d_0. Im ganzen System $\{(LRJ)A\}$, worin also $d = d_0 - \Delta$ ist, ist die auf L (und auch auf R) auswärts positiv gerechnete Kraft im Durchschnitt

$$\frac{k\,d}{(d^2 + R^2)^{3/2}} + \overline{K}'(J_1, J_2, J_3, d) + \frac{f}{4\,d^2} = 0.$$

Hierin stellt $\overline{K}'(J_1, J_2, J_3, d)$ die durchschnittliche Kraft dar, welche von J herrührt und verschieden ist von der Kraft $\overline{K}(J_1, J_2, J_3, d)$ in einer ungestörten, nicht stationären Konfiguration $(LRJ)_d$, weil die Bahn von J in letzterer noch in direkter Weise von A gestört wird.

Es sei der Einfluß dieser Störung durch einen kleinen Bruchteil β dargestellt in

$$\begin{aligned}\overline{K}'(J_1, J_2, J_3, d) &= (1+\beta)\overline{K}(J_1, J_2, J_3, d)\\ &= -\frac{1}{2}\frac{\partial A}{\partial d}(J_1, J_2, J_3, d) + \beta\,\overline{K}.\end{aligned}$$

Die Stationaritätsbedingung läßt sich dann umformen:

$$\begin{aligned}\frac{k\,d}{(d^2 + R^2)^{3/2}} + \beta\,\overline{K} &= \frac{1}{2}\left[\frac{\partial A}{\partial d}(J_1, J_2, J_3, d) - \frac{f}{2\,d^2}\right]\\ &= \frac{1}{2}\frac{\partial}{\partial d}\left[A(J_1, J_2, J_3, d) + \frac{f}{2\,d}\right]\\ &= \frac{1}{2}\frac{\partial E}{\partial d}(J_1, J_2, J_3, d).\end{aligned}$$

Setzt man $d = d_0 - \Delta$, und entwickelt mit Anwendung von

$$\partial E/\partial d\,(J_1, J_2, J_3, d_0) = 0,$$

so ist

$$\frac{k\,d_0}{(d_0^2 + R^2)^{3/2}} - \frac{k(R^2 - 2\,d_0^2)}{(d_0^2 + R^2)^{5/2}}\Delta + \beta\,\overline{K} = -\frac{\Delta}{2}\frac{\partial^2 E}{\partial d^2}(J_1, J_2, J_3, d_0) \qquad (6)$$

Aus $E \sim 1/d$ schließt man:

$$\frac{\partial^2 E}{\partial d^2} \sim \frac{1}{d^3},$$

wovon wir uns übrigens noch in dem untenstehenden einfachen Beispiel überzeugen.

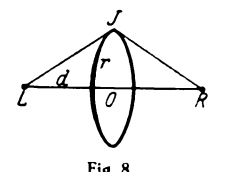


Fig. 8.

J lassen wir einen Kreis (Radius r) in der Mittelebene von LR unter dem Einfluß der Anziehungskräfte beschreiben:

$$\frac{f'}{JL^2} \quad \text{und} \quad \frac{f'}{JR^2},$$

während L und R einander nach $\frac{f}{LR^2}$ abstoßen.

Die Bewegungsgleichung von J ist dann

$$\frac{2 f' r}{(d^2 + r^2)^{3/2}} = m_i \omega^2 r, \tag{7}$$

wo m_i die Masse und ω die Winkelgeschwindigkeit von J ist.

Kinetische Energie von J:

$$\frac{1}{2} m_i \omega^2 r^2 = f' r^2 (d^2 + r^2)^{-3/2}.$$

Potentielle Energie von J

$$-2 f' (d^2 + r^2)^{-1/2}.$$

Potentielle Energie von L in bezug auf R:

$$f/2\,d.$$

Also die Gesamtenergie E:

$$E = \frac{f}{2d} - \frac{2 d^2 + r^2}{(d^2 + r^2)^{3/2}} f'.$$

Bei der Berechnung von $\partial^2 E/\partial d^2$ muß man

$$J = m_i \omega r^2 \tag{8}$$

konstant lassen. Wird ω aus (7) und (8) eliminiert, so muß offenbar

$$\frac{r^4}{(d^2 + r^2)^{3/2}} = \frac{J^2}{2 f' m_i}$$

konstant bleiben, woraus wir dr/dd bestimmen können.

So ergibt sich

$$\frac{\partial E}{\partial d} = -\frac{f}{2 d^2} + \frac{2 f' d}{(d^2 + r^2)^{3/2}},$$

und hieraus auf ähnliche Weise $\partial^2 E/\partial d^2$.

Weil wir letzteres für eine stationäre Konfiguration berechnen wollen, muß $d = d_0$ sein, was aus $\partial E/\partial d = 0$ folgt, oder

$$-\frac{f}{2 d_0^2} + \frac{2 f' d_0}{(d_0^2 + r^2)^{3/2}} = 0. \tag{9}$$

So bekommt man im Falle

$$f = f' \tag{10}$$

$$\frac{\partial^2 E}{\partial d^2} = \frac{3}{2} \frac{f r^2}{d_0^3 (4 d_0^2 + r^2)},$$

während aus (9) und (10) folgt:

$$r^2 = (\sqrt[3]{16} - 1)\, d_0^2,$$

also schließlich:

$$\frac{\partial^2 E}{\partial d^2} = \frac{3}{2} \frac{f}{d_0^3} \cdot \frac{1{,}52}{5{,}52} \sim \frac{1}{d^3}.$$

Kehren wir zu der Stationaritätsbedingung (6) zurück. Von den zwei Termen mit Δ ist der eine von der Ordnung Δ/R^3, der andere, wie wir nun wissen, $\sim \Delta/d^3$, so daß wir nach weiterer Vernachlässigung aus (6) finden:

$$\frac{k d_0}{R^3} + \beta \overline{K} = -\frac{\Delta}{2} \frac{\partial^2 E}{\partial d^2}. \tag{11}$$

Wir brauchen noch die Größenordnung von β, die sich am besten aus der soeben betrachteten Kreisbewegung auch nun wieder mit $f = f'$ und $d = d_0$ bestimmen läßt. Man erhält unten

$$\beta \sim \left(\frac{d}{R}\right)^3.$$

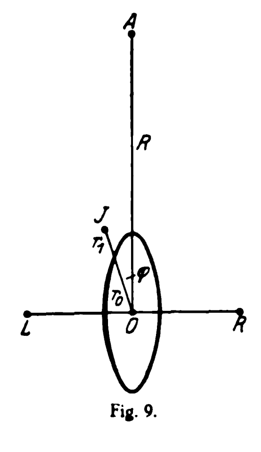


Fig. 9.

Führen wir Polarkoordinaten r, φ ein und ist für den Impuls J, wenn dieser noch nicht von A gestört wird, der Radius des Kreises r_0 und der Winkel

$$\varphi_0 = \omega_0 t + \alpha,$$

wo ω_0 die Winkelgeschwindigkeit und α eine Phasenkonstante ist, so hat man für die gestörte Bewegung:

$$r = r_0 + r_1,$$
$$\varphi = \varphi_0 + \varphi_1 = \omega_0 t + \alpha + \varphi_1,$$

wo r_1 und φ_1 kleine Größen sind.

Die horizontale Anziehungskomponente von L und R beträgt

$$\frac{f d}{[d^2 + (r_0 + r_1)^2]^{3/2}} = \frac{f d}{(d^2 + r_0^2)^{3/2}} \left(1 - \frac{3 r_0 r_1}{d^2 + r_0^2}\right),$$

und die Zunahme zufolge der direkten Störung durch A deshalb

$$-\frac{3 f d r_0}{(d^2 + r_0^2)^{5/2}} \overline{r}_1.$$

Für die Änderung $\beta \overline{K}$ der nach auswärts positiv gerechneten Kraft $\overline{K}$ haben wir nun

$$\beta \overline{K} = \frac{3 f d r_0}{(d^2 + r_0^2)^{5/2}} \overline{r}_1.$$

In unserem Falle ist

$$\overline{K} = -f/4 d^2,$$

also

$$\beta = -\frac{12 f r_0 d^3}{(d^2 + r_0^2)^{5/2}} \overline{r}_1. \tag{12}$$

Den zeitlichen Mittelwert $\bar{r}_1$ bilden wir nun in zwei Etappen, zuerst als Mittelwert über eine große Anzahl von Umläufen von J, während welchen wir A noch fest an seiner Stelle denken können, sodann indem wir über die Lagen von A, d. h. über α mitteln. Für die Impulse [1])

$$p_r = m_i \dot{r}, \qquad p_\varphi = m_i r^2 \dot{\varphi}$$

gelten die Hamiltonschen Differentialgleichungen

$$\frac{d p_\varphi}{d t} = -\frac{\partial H}{\partial \varphi}, \qquad \frac{d p_r}{d t} = -\frac{\partial H}{\partial r}, \tag{13}$$

wo

$$H = \frac{p_\varphi^2}{2 m_i} + \frac{p_r^2}{2 m_i} - \frac{2 f}{(d^2 + r^2)^{1/2}} + \frac{f}{(R^2 + r^2 - 2 R r \cos \varphi)^{1/2}}$$

die Hamiltonsche Funktion, also die Energie darstellt. Da der letzte, der sogenannte Störungsterm klein ist, darf man hierin nach Ausführung der in (13) angegebenen Differentiationen substituieren:

$$\varphi = \varphi_0, \quad r = r_0.$$

In den anderen Termen ist dann noch nach r_1 und φ_1 bis zur ersten Potenz zu entwickeln.

Alle Terme, die dabei weder r_1 noch φ_1 enthalten und nicht von dem Störungsterm herrühren, heben einander auf zufolge der Bewegungsgleichung in der ungestörten Kreisbahn:

$$\frac{2 f r_0}{(d^2 + r_0^2)^{3/2}} = m_i r_0 \omega_0^2. \tag{14}$$

Die Hamiltonschen Gleichungen geben dann

$$\ddot{r}_1 - 2 r_0 \omega_0 \dot{\varphi}_1 - \frac{3 r_0^2 \omega_0^2}{d^2 + r_0^2} r_1 = F_1(\omega_0 t + \alpha), \tag{15}$$

$$r_0 \ddot{\varphi}_1 + 2 \omega_0 \dot{r}_1 = F_2(\omega_0 t + \alpha) \tag{16}$$

mit

$$F_1(\omega_0 t + \alpha) = \frac{f}{m_i R^2} \frac{\frac{r_0}{R} - \cos(\omega_0 t + \alpha)}{\left[1 + \frac{r_0^2}{R^2} - 2 \frac{r_0}{R} \cos(\omega_0 t + \alpha)\right]^{3/2}}, \tag{17}$$

$$F_2(\omega_0 t + \alpha) = \frac{f}{m_i R^2} \frac{\sin(\omega_0 t + \alpha)}{\left[1 + \frac{r_0^2}{R^2} - 2 \frac{r_0}{R} \cos(\omega_0 t + \alpha)\right]^{3/2}}. \tag{17a}$$

[1]) Vgl. die Dispersionstheorie vom Debye.

[illegible]

Neue Integrationskonstanten treten hier wegen

$$r_1 = 0, \quad \dot r = 0$$

auf $t = 0$ nicht auf.

Um nun zuerst bei festgehaltenem α $\bar{r}_1$ zu bestimmen, haben wir nach (21) in A nur die Terme mit $\cos qt$ und in B nur die Terme mit $\sin qt$ zu betrachten.

Aus (17), (17a) und (20) folgt, daß $G(\omega_0 t - \alpha)$ eine gerade periodische Funktion von $\omega_0 t + \alpha$ ist, mit der Periode 2π, so daß wir schreiben können:

$$G(\omega_0 t + \alpha) = B + \sum_n K_n \cos n(\omega_0 t + \alpha),$$

wo $n > 0$ und B eine Konstante ist.

Durch Substitution in (22) und (23) ergibt sich:

$$A = -\frac{1}{q}\int_0^t \left[\sum_n K_n \cos n\,(\omega_0 t + \alpha) - \sum_n K_n \cos n\alpha + F_1(\alpha)\right] \sin q t\, dt,$$

$$B = \frac{1}{q}\int_0^t \left[\sum_n K_n \cos n\,(\omega_0 t + \alpha) - \sum_n K_n \cos n\alpha + F_1(\alpha)\right] \cos q t\, dt.$$

Hier kann der erste Term in [] fortgelassen werden, weil dieser im Endresultat für A niemals einen Term $\cos q t$ liefern kann, ebensowenig wie einen Term $\sin q t$ in dem endgültigen Ausdruck für B. Bei der Mittelwertbildung über α fällt auch noch der zweite Term in [] fort, so daß wir keinen bleibenden Fehler machen, wenn wir schreiben:

$$A = F_1(\alpha)\,\frac{\cos q t}{q},$$

$$B = F_1(\alpha)\,\frac{\sin q t}{q},$$

so daß schließlich nach (21)

$$\overline{r_1} = \overline{\frac{F_1(\alpha)}{q^2}\,(\cos^2 q t + \sin^2 q t)}$$

$$= \frac{1}{q^2}\cdot\frac{1}{2\pi}\int_0^{2\pi} F_1(\alpha)\, d\alpha = \frac{f}{2\pi^2 q^2 m_i R^2}\int_0^{2\pi}\frac{c - \cos\alpha}{(1 + c^2 - 2c\cos\alpha)^{3/2}}\, d\alpha$$

wird, wo

$$c = r_0/R.$$

Das letzte Integral berechnet sich am leichtesten folgendermaßen: Es ist

$$\int_0^{2\pi}\frac{c - \cos\alpha}{(1 + c^2 - 2c\cos\alpha)^{3/2}}\, d\alpha = -\frac{d}{dc}\int_0^{2\pi}\frac{d\alpha}{\sqrt{1 + c^2 - 2c\cos\alpha}}\,. \tag{24}$$

Mittels $\psi = \frac{\alpha}{2} + \frac{\pi}{2}$ findet man sofort

$$\int_0^{2\pi}\frac{d\alpha}{\sqrt{1 + c^2 - 2c\cos\alpha}} = \frac{4}{1 + c}\, F\left(k, \frac{\pi}{2}\right),$$

worin $F\left(k, \frac{\pi}{2}\right)$ das vollständige elliptische Integral erster Art mit dem Parameter k ist, gegeben durch

$$k^2 = \frac{4c}{(1 + c)^2}\,. \tag{25}$$

Über die Ionisierungsspannung und das Viellinienspektrum von Wasserstoff.

Von K. F. Niessen in Utrecht.

Mit 4 Abbildungen. (Eingegangen am 23. Mai 1927.)

Werden halbe Quantenzahlen im Wasserstoffmolekülion eingeführt, so läßt sich eine Ionisierungsspannung von 15 Volt berechnen. Es ist wahrscheinlich, daß ein angeregtes Molekül mit solch einem Ion im Innern einen Teil des Viellinienspektrums emittiert.

Unter der Dissoziationswärme D versteht man die endgültige Energiezunahme, wenn das Wasserstoffmolekül aus irgend einer Ursache in zwei unangeregte Wasserstoffatome zerfallen ist, deren Gesamtenergie $-2Rh$ beträgt (R = Rydberg-Frequenz).

War die Molekularenergie $-MRh$, so ist

$$D = (M-2)Rh.$$

Wir wissen nun, sowohl aus dem Experiment wie aus anderen Gründen [1]), daß D nicht dem Energiewert eines Elektrons gleich ist, das mit der Anfangsgeschwindigkeit Null eine Spannungsdifferenz von 3,5 Volt durchlaufen hat, sondern daß die Dissoziationswärme 4,4 Volt betragen muß:

$$D = 4{,}36 \text{ Volt}.$$

Es war nur eine bloße Umrechnung von Energie, denn in Wirklichkeit läßt ein Elektron von 4,36 Volt das Molekül ganz unberührt [1]).

Bedenken wir, daß Rh 13,53 Volt entspricht, so muß

$$4{,}36 = (M-2)\,.\,13{,}53,$$
$$M = 2{,}323$$

sein, also die Molekularenergie $-2{,}323\,Rh$ betragen.

Bei welcher Spannung wird ein solches Molekül in ein H_2^+ und ein freies Elektron ionisiert?

Beobachtet [2]) ist eine Ionisierungsspannung von ungefähr 16 Volt, wo Smyth unzweideutig das Auftreten von H_2^+ zeigen konnte.

Eine theoretische Erklärung dieser Spannung war noch nicht gefunden. Pauli und unabhängig der Verfasser haben ein Modell für H_2^+ nach den Quantenregeln von Bohr und Sommerfeld angegeben [3]).

---

[1]) E. E. Witmer, Proc. Nat. Acad. Amer. **12**, 238, 1926; G. H. Dieke und J. J. Hopfield, ZS. f. Phys. **40**, 299, 1926; J. Franck und P. Jordan, Anregung von Quantensprüngen durch Stöße, Kap. VII, § 2.

[2]) Literatur in Franck und Jordan, l. c.

[3]) W. Pauli, Ann. d. Phys. **68**, 177, 1922; K. F. Niessen, Diss. Utrecht, 1922; Ann. d. Phys. **70**, 129, 1923; Arch. Néerland. **7**, 12, 1923.



Damit das Modell mit der kleinsten Energie aus dem Molekül entstehen könnte, wäre schon eine Spannung von 24,5 Volt erforderlich (wir berechneten damals 23,5 Volt unter Zugrundelegung der damals bekannten Dissoziationswärme 3,5 Volt).

Der negative Erfolg befremdete sehr, weil die angewandten Regeln in einem Problem mit einem Elektron immer erfolgreich gewesen waren.

Nachher sind öfter auf manchen Gebieten halbe Quantenzahlen eingeführt worden, und in letzter Zeit entstanden die Matrizenrechnung und die Wellenmechanik. Das Wasserstoffmolekülion mit halben Quantenzahlen ist noch niemals berechnet worden, wiewohl sich die Rechnung äußerst leicht mittels der Ergebnisse bei ganzen Quantenzahlen durchführen läßt.

Wiewohl vermutlich viel von der Schrödingerschen Theorie auch auf diesem Gebiete zu erwarten ist, ist es vielleicht doch interessant, zu zeigen, welche unendlich besseren Resultate man erlangt, wenn halbe Quantenzahlen in H_2^+ eingeführt werden.

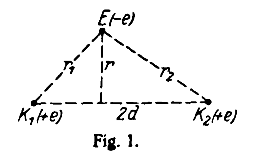


Fig. 1.

Wir fordern also: 1. daß das Elektron E (Fig. 1) eine solche mechanisch mögliche Bahn beschreibt, daß für jeden Kern (K_1, K_2) die Anziehung vom Elektron, zeitlich gemittelt, durch die gegenseitige Abstoßung der Kerne aufgehoben wird (was die Gleichgewichtsbedingung der Kerne oder die Stationaritätsbedingung des Ions genannt wird); 2. daß die Bahn in Übereinstimmung sei mit den Quantenbedingungen für quasiperiodische Bewegungen, jedoch nun mit halben Quantenzahlen.

Führt man elliptische Koordinaten:

$$\xi = \tfrac{1}{2}(r_1 + r_2),$$
$$\eta = \tfrac{1}{2}(r_1 - r_2),$$
$\varphi =$ Winkel zwischen der Ebene $E K_1 K_2$ und einer festen Ebene durch die Achse $K_1 K_2$

ein, so ist das Problem bei festgehaltenen Kernen trennbar, so daß die Impulse p_ξ, p_η, p_φ folgenden Gleichungen genügen müssen:

$$\oint p_\xi \, d\xi = n_1' h, \quad \oint p_\eta \, d\eta = n_2' h, \quad \int_0^{2\pi} p_\varphi \, d\varphi = n_3' h.$$

Mit diesen vier Bedingungen ist das Ion und also auch der Kernabstand $2d$ eindeutig festgelegt.



Wählen wir für n_1', n_2', n_3' Vielfache von $\frac{1}{2}$:

$$n_1' = n_1 \cdot \tfrac{1}{2}, \quad n_2' = n_2 \cdot \tfrac{1}{2}, \quad n_3' = n_3 \cdot \tfrac{1}{2},$$

so werden wir zeigen, daß zwischen der Energie $- J(n_1', n_2', n_3') Rh$ des Ions mit den Quantenzahlen n_1', n_2', n_3' und der Energie $- J(n_1, n_2, n_3) Rh$ des Ions mit den Quantenzahlen n_1, n_2, n_3 die Relation besteht:

$$J(n_1', n_2', n_3') = \tfrac{1}{4} J(n_1, n_2, n_3).$$

Man findet leicht

$$p_\xi = \sqrt{\frac{2\,m\,\xi^2 A + 4\,m\,e^2\,\xi - \sigma}{\xi^2 - d^2} - \frac{d^2\,\alpha^2\,e^2\,m}{(\xi^2 - d^2)^2}},$$

$$p_\eta = \sqrt{\frac{\sigma - 2\,m\,\eta^2 A}{d^2 - \eta^2} - \frac{d^2\,\alpha^2\,e^2\,m}{(d^2 - \eta^2)^2}},$$

$$p_\varphi = \alpha\,e\sqrt{m},$$

mit m als Masse des Elektrons und den Integrationskonstanten: A, der Gesamtenergie des Elektrons; σ, einer Zerlegungskonstante; endlich α, proportional dem Impulsmoment um die Achse.

Setzt man nun

$$\xi = k^2 \xi_*, \quad \eta = k^2 \eta_*, \quad d = k^2 d_*, \quad \varphi = \varphi_*,$$

$$A = \frac{1}{k^2} A_*, \quad \sigma = k^2 \sigma_*, \quad \alpha = k\alpha_*,$$

so wird

$$p_\xi = \frac{1}{k} p_{\xi_*}, \quad p_\eta = \frac{1}{k} p_{\eta_*}, \quad p_\varphi = k p_{\varphi_*},$$

wo p_{ξ_*}, p_{η_*}, p_{φ_*} dieselben Funktionen wie p_ξ, p_η, p_φ sind, aber nun von den mit einem $*$ versehenen Größen. Man hat nun

$$d\xi = k^2\,d\xi_*, \quad d\eta = k^2\,d\eta_*, \quad d\varphi = d\varphi_*.$$

Deshalb folgt aus:

$$\oint p_\xi\,d\xi = n_1 h, \quad \oint p_\eta\,d\eta = n_2 h, \quad \int_0^{2\pi} p_\varphi\,d\varphi = n_3 h,$$

$$\oint p_{\xi_*}\,d\xi_* = \frac{n_1}{k} h, \quad \oint p_{\eta_*}\,d\eta_* = \frac{n_2}{k} h, \quad \int_0^{2\pi} p_{\varphi_*}\,d\varphi_* = \frac{n_3}{k} h.$$

Bei der Transformation von ξ, η und d wurde die Bahn des Elektrons im Verhältnis $1 : k^2$ verkleinert, ebenso auch die Abstände zwischen Kernen und Elektronen. Die Anziehungskräfte auf das Elektron sind also k^4-mal vergrößert.

Sorgt man dafür, daß auch die Zentrifugalkraft (aus dem Moment um die Achse) k^4-mal größer wird, so wird die aus der Transformation mathematisch hervorgegangene Bahn auch wirklich unter dem Einfluß der neuen Kräfte durchlaufen. Dann wird nämlich auch die resultierende Kraftkomponente senkrecht auf der Bahn k^4-mal größer, und das stimmt gerade mit der Krümmung der Bahn, die ja umgekehrt proportional dem Quadrat der linearen Dimensionen ist, also auch k^4-mal vergrößert wurde. Die Geschwindigkeit, womit die neue Bahn durchlaufen wird, ist k^4-mal die frühere, weil das auch mit der entlang der Bahn gerichteten beschleunigenden Kraftkomponente der Fall ist.

Nun ist nach Jacobi[1]) die fragliche Zentrifugalkraft senkrecht zur Achse gerichtet und dem Quadrat des Impulsmoments um die Achse direkt und der dritten Potenz der Entfernung r von der Achse umgekehrt proportional, also ist die Zentrifugalkraft proportional $\frac{\alpha^2}{r^3}$. Damit diese nun k^4-mal vergrößert wird, wiewohl wir r schon k^2-mal kleiner wählten müssen wir α^2 im Verhältnis $1:k^2$ verkleinern, d. h. substituieren:

$$\alpha = k\alpha_*,$$

gerade was wir oben im Anfang getan haben. Da wir dort für die Energie A des Elektrons schrieben:

$$A = \frac{1}{k^2} A_*,$$

und die potentielle Energie P der Kerne (weil prop. $1/d$) auch k^2-mal größer wurde:

$$P = \frac{1}{k^2} P_*,$$

haben wir für die Gesamtenergie E des Ions:

$$E = A + P = \frac{1}{k^2}(A_* + P_*) = \frac{1}{k^2} E_*.$$

Wird $k = 2$ gewählt, so ist

$$E_* = 4E,$$

also

$$-J(n_1', n_2', n_3') Rh = -4J(n_1, n_2, n_3) Rh,$$

was wir beweisen wollten.

Überdies sehen wir, daß für den halben Kernabstand d gilt:

$$d(n_1', n_2', n_3') = \tfrac{1}{4} d(n_1, n_2, n_3).$$

[1]) Jacobi, Vorlesungen über Dynamik.

Wir können also die für uns in Betracht kommenden Größen des Ions mit halben Quantenzahlen sofort ablesen aus den entsprechenden im Ion mit ganzen Quantenzahlen, die man für eine Menge Modelle in meiner Dissertation finden kann.

Welche Vielfache von $\frac{1}{2}$ sind nun für n'_1, n'_2, n'_3 zu wählen?

Zwei Kombinationen kommen hierfür am meisten in Betracht:

$$1.\quad n'_1 = 0,\quad n'_2 = \tfrac{1}{2},\quad n'_3 = \tfrac{1}{2},$$

$$2.\quad n'_1 = 0,\quad n'_2 = \tfrac{1}{2},\quad n'_3 = 1.$$

Erstere hat den Vorteil, die kleinste Energie zu geben, weil Pauli und Verfasser gezeigt haben, daß für ganze Quantenzahlen der niedrigste Energiewert bei $n_1 = 0$, $n_2 = 1$, $n_3 = 1$ erreicht wird, vorausgesetzt, daß das Modell stabil sei[1]).

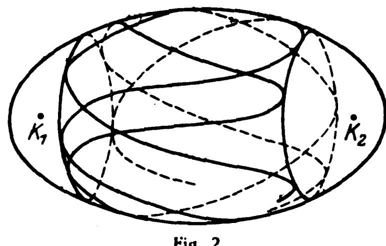


Fig. 2.

Zugunsten der zweiten Kombination, die den nächstfolgenden Energiewert gibt, spricht, daß man es im Zweizentrenproblem, wo $n'_1 = 0$ und ξ konstant ist, mit einem Elektron zu tun hat, das auf einer Zone eines Ellipsoids mit den Kernen als Brennpunkten eine Lissajoussche Kurve beschreibt (Fig. 2).

Diese Bewegung läßt sich einigermaßen als die Superposition einer Rotation um die Achse und einer Oszillation auf dem Ellipsoid auffassen.

Wie Schrödinger gezeigt hat, führt die Wellenmechanik notwendig zu einer ganzzahligen Quantisierung eines starren Rotators und zu einer halbzahligen Quantisierung eines harmonischen Oszillators.

Deshalb kann es einigermaßen plausibel erscheinen, in unserem H_2^+ die Rotationsquantenzahl n_3 ganz- und die Oszillationsquantenzahl n_2 halbzahlig zu wählen, also die zweite Kombination zu bevorzugen.

Wir werden sicherheitshalber für beide die Energie $-JRh$ und den Kernabstand $2d$ berechnen.

Bekannt ist

$$-J(0, 1, 1) = -0{,}5175\,^{2)}\qquad d(0, 1, 1) = 2{,}77\,r_0,$$

$$-J(0, 1, 2) = -0{,}304\,^{3)}\qquad d(0, 1, 2) = 5{,}8\,r_0\,^{3)}$$

(r_0 = erster Bohrscher Radius im H-Atom).

---

[1]) Es hat neben der kleinsten Energie auch den kleinsten Kernabstand, wie aus den Tabellen für d bei ganzen Quantenzahlen hervorgeht.

[2]) Dieser Wert von Pauli ist genauer als der von mir angegebene 0,516.

[3]) Diss., S. 113.

Wir haben also nach unserem Satze

$$-J(0, \tfrac{1}{2}, \tfrac{1}{2}) = -2{,}070 \qquad d(0, \tfrac{1}{2}, \tfrac{1}{2}) = 0{,}69\, r_0,$$
$$-J(0, \tfrac{1}{2}, 1) = -1{,}216 \qquad d(0, \tfrac{1}{2}, 1) = 1{,}45\, r_0.$$

Um letzteres Ion aus dem Molekül mit der Energie $-2{,}323\, Rh$ entstehen zu lassen, ist nach der Energiebilanz wenigstens eine Spannung von

$$(2{,}323 - 1{,}216)\,.\,13{,}53 = 15{,}0 \text{ Volt}$$

erforderlich, und dieser Wert liegt auffallend dichter bei der von Smyth[1]) beobachteten Spannung (15,9 Volt), bei welcher er H_2^+ konstatieren konnte als der früher von Pauli und Verfasser berechnete (23,5 Volt). Wie Witmer bemerkt, wird die beobachtete Ionisierungsspannung immer etwas höher sein als die berechnete, da vermutlich niemals ein Ion ohne Kernschwingungen entstehen wird.

Wie wir sehen werden, tritt das H_2^+-Ion auch noch in einer anderen Erscheinung auf. Trägt man die Intensität des Viellinienspektrums des Wasserstoffs nach einer groben Mittelung als kontinuierliche Funktion der Frequenz auf, so entsteht die bekannte Figur von Glitscher[2]), die sehr charakteristische Maxima angibt, deren gegenseitigen Abstände denen in der Balmerserie gleich sind.

Die entsprechenden Frequenzen lassen sich also darstellen durch

$$\nu = \left(C - \frac{1}{m^2}\right) R,$$

wo $m = 3, 4, 5 \ldots$ ist.

Die deutlichste Serie bildeten die Maxima $\alpha, \beta, \gamma, \delta \ldots$ von Glitscher. Das Maximum α lag bei $\nu = 16\,600$ und entsprach $m = 3$. Setzen wir noch

$$R = 1{,}09\,.\,10^5,$$

so folgt für C

$$\left(C - \frac{1}{3^2}\right).\,1{,}09\,.\,10^5 = 16\,600,$$

$$C = 0{,}263.$$

Die Nebenserien $\alpha' \beta' \gamma' \delta' \ldots, \alpha'' \beta'' \gamma'' \delta'' \ldots$ der Maxima waren nur wenig gegenüber der ersten verschoben.

Alles deutet darauf hin, daß diese Frequenzen des Viellinienspektrums von angeregten Molekülen emittiert werden, wenn diese in irgend eine energieärmere Konfiguration zurückfallen.

[1]) H. D. Smyth, Phys. Rev. **25**, 452, 1925.
[2]) A. Sommerfeld, Atombau, 4. Aufl., S. 92.

Dann haben wir es ja im Anfangszustand mit einem angeregten Elektron zu tun, das z. B. einen m-quantigen Kreis um ein H_2^+-Ion beschreibt.

Wir fragen, ob dieses innere Ion vielleicht übereinstimmt mit einem unserer halbzahlig gequantelten Ionen.

Möge die Energie dieses Ions, wenn es nicht vom angeregten Elektron gestört wird, sein

$$-J(n'_1,\ n'_2,\ n'_3)\,R\,h,$$

so wird die Gesamtenergie $-M_a R h$ des angeregten Moleküls in erster Näherung betragen

$$-M_a R h = -J(n'_1,\ n'_2,\ n'_3)\,R\,h - \frac{1}{m^2} R\,h,$$

wenn m nur so groß ist, daß der Strahl R der Bahn des äußeren Elektrons groß ist in bezug auf den halben Kernabstand im Ion, wodurch das Ion als ein einziges Attraktionszentrum mit der Ladung $+e$ wirkt

$$R \gg d.$$

Für welche Werte von m das der Fall ist, hängt selbstverständlich von der Wahl des Ionmodells ab.

Da die Energieformel schon bei $m = 3$ richtig sein muß, und dann $R \sim 9\,r_0$ ist, können wir gewiß kein anderes außer den erwähnten wählen. Wir wählen zuerst das Modell $(0,\ \frac{1}{2},\ 1)$.

Fragen wir nun, in welche energieärmere Konfiguration diese angeregten Moleküle zurückfallen müssen, um Frequenzen in der Nähe von α, β, γ, δ ... aussenden zu können.

Diese vorläufig noch unbekannte Konfiguration habe die Energie $-X R h$, dann folgt X aus

$$\left[-J(0,\ \tfrac{1}{2},\ 1) - \frac{1}{m^2} + X\right] R = \left(0{,}263 - \frac{1}{m^2}\right) R.$$

Mit $J(0,\ \frac{1}{2},\ 1) = 1{,}216$ ergibt sich

$$X = 1{,}479.$$

Der noch unbekannte Endzustand muß also $-1{,}479\,Rh$ Energie haben und deshalb einer Anregungsspannung von

$$(2{,}323 - 1{,}479) \times 13{,}53 = 11{,}4 \text{ Volt}$$

entsprechen.

Dieke und Hopfield leiteten aus den ultravioletten Lymanbanden die Energieniveaus B_0, B_1, B_2, B_3 ... ab, um 11.1, 11.3, 11,4 und 11,6 Volt höher als der Normalzustand des Moleküls.

Ersichtlich würde dann einer dieser als Endzustand bei der Emission des Viellinienspektrums auftreten. Daß etwas solcher Art sich herausstellen würde, ließ sich schon aus den Betrachtungen von Witmer[1]) und aus der Tatsache vorhersagen, daß das Ion (0, $\frac{1}{2}$, 1) ziemlich gut der Ionisierungsspannung entsprach.

Wir wollten nun untersuchen, ob das Ion (0, $\frac{1}{2}$, 1) als Inneres in einem angeregten Molekül für letzteres Energiewerte gibt, die in obiger Auffassung passen.

Das war nach unserer Berechnung wirklich der Fall, wenn die Störungsenergie zwischen Ion und angeregtem Elektron zu vernachlässigen war.

Deshalb habe ich im Anhang die Korrektion SRh in:

$$-M_a Rh = -J(0, \tfrac{1}{2}, 1) Rh - \frac{1}{m^2} Rh + SRh$$

berechnet und fand hierfür

$$S = \frac{4,1}{m^6}.$$

Daraus ergibt sich, daß zwar für $m = 4, 5, 6 \ldots$ die Störungsenergie zu vernachlässigen ist, aber nicht für $m = 3$.

Hier liegt der wirkliche Energiewert um $\frac{4,1}{3^6} Rh$ höher als wir angenommen haben, d. h. das $m = 3$ entsprechende Maximum fällt in der Figur von Glitscher nicht genau in α, sondern liegt um

$$\Delta \nu = \frac{4,1}{3^6} R = 550$$

rechts von α (nach höheren Frequenzen). Da aber gibt es gerade auch ein steiles Maximum.

Spielt das Ion (0, $\frac{1}{2}$, 1) hier eine Rolle, so soll die Glitschersche Numerierung der Maxima für das erste ein wenig abgeändert werden.

Die Frequenzen in der Nähe von $\alpha' \beta' \gamma' \delta' \ldots$ oder $\alpha'' \beta'' \gamma'' \delta''$ können vielleicht von angeregten Molekülen herrühren, wo das innere Ion eine andere Lage hat in bezug auf die Bahn des angeregten Elektrons, wodurch auch die — bisher vernachlässigte — Störungsenergie etwas verschieden ausfällt.

Weiter kann das äußere Elektron noch Ellipsenbahnen beschreiben und können die Kerne vibrieren und umeinander rotieren. Es gibt also Möglichkeiten genug, um ein recht verwickeltes Spektrum zu erhalten, aber die Hauptzüge möge die obige Theorie erklären.

[1]) Witmer führt seine Auffassung auf Sommerfeld zurück.

Man wird sich fragen, ob auch das Ion $(0, \frac{1}{2}, \frac{1}{2})$ vielleicht indirekt (d. h. als Inneres eines angeregten Moleküls im Anfangszustand) bei der Emission eines Teiles des Viellinienspektrums beteiligt ist.

Es läßt sich leicht berechnen, daß der Endzustand dem Normalzustand dann sehr nahe liegen müßte, so daß der fragliche Teil des Spektrums auch im Absorptionsspektrum erscheinen würde.

Das ist aber mit keiner Linie des Viellinienspektrums der Fall, woraus immer geschlossen wird, daß der Endzustand für die Emission dieses Spektrums ein angeregtes Molekül sein wird.

Das Ion $(0, \frac{1}{2}, \frac{1}{2})$ trat auch nicht als Ionisierungsprodukt auf. Energetisch hätte es einer Ionisierungsspannung von

$$(2{,}323 - 2{,}070) \,.\, 13{,}5 = 3{,}5 \text{ Volt}$$

entsprechen müssen.

Wir betonten schon früher, daß ein 4,4-Volt-Elektron das Molekül unberührt läßt, wiewohl nach der Energiebilanz Dissoziation zu erwarten wäre.

In dem Bau des Moleküls gibt es also eine bestimmte Energieschwelle, die das Gebilde gegen einen ersten Angriff beschützt.

Wir erwähnen als Beispiel solch einer Energieschwelle den Fall eines Massenteilchens auf einer gebogenen Fläche (Fig. 3).

Befindet es sich in A und bekommt es genug Energie, um sich zu der Höhe von B zu erheben, so wird B doch nicht immer erreicht.

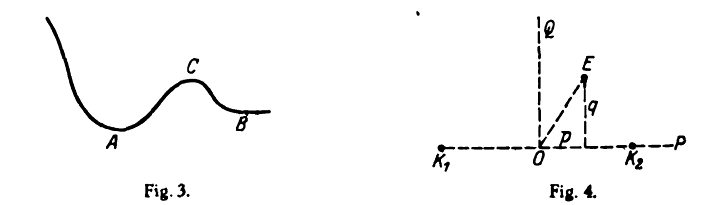


Fig. 3. Fig. 4.

So spielen auch offenbar unbekannte Regeln und Wege im Molekül eine Rolle, die nur einen Zerfall des Moleküls in ein Ion $(0, \frac{1}{2}, 1)$ und ein freies Elektron zulassen.

Die zahlenmäßigen Übereinstimmungen, die eine halbzahlige Quantisierung hier in zwei ganz verschiedenen Erscheinungen mit dem Experiment gibt, können gut genannt werden, und ihre Erklärung ist so durchsichtig, daß es nicht ohne Belang sein wird, diese Ergebnisse mit den eventuellen Ergebnissen der Wellenmechanik zu vergleichen.

Anhang.

Berechnung der Zusatzenergie SRh. Der Wert von S läßt sich leicht nach einem Satz von Energie in einem bestimmten, sehr vereinfachten Vierkörperproblem berechnen (vgl. vorige Abhandlung).

Das Problem des betrachteten angeregten Moleküls gehört zu dem dort behandelten Typus.

Die Kerne hier sind die schweren Körper L und R dort, das Elektron im Ion der Körper J und das angeregte Elektron der Körper A in der erwähnten Abhandlung. Wurde dort die potentielle Energie zwischen A und L bzw. K angegeben mit

$$\frac{k}{AL} \quad \text{bzw.} \quad \frac{k}{AR},$$

und diejenigen zwischen A und J mit

$$\frac{l}{AJ},$$

falls

$$2k + l < 0,$$

so ergab sich für die Gesamtenergie E in zweiter Näherung

$$E = E_0(J_1, J_2, J_3) + E'(J_4) + W,$$

$$W = \frac{1}{2R_0^3}\left(\tfrac{1}{2} l \overline{q^2} - l \overline{p^2} - k d^2 - k d^2\right);$$

die hierin auftretenden Größen sind dort ausführlich erklärt worden.

In unserem Falle nun stellt $E_0(J_1, J_2, J_3)$ die Energie des Ions $(0, \frac{1}{2}, 1)$ dar, weil hier

$$J_1 = 0, \quad J_2 = \tfrac{1}{2} h, \quad J_3 = 1 h.$$

Wir haben also

$$E_0(J_1, J_2, J_3) = -J_0(0, \tfrac{1}{2}, 1)\, Rh = -1{,}216\, Rh.$$

$E'(J_4)$ ist hier die Energie des Wasserstoffatoms, worin das Elektron eine m-quantige Kreisbahn beschreibt $\left(J_4 = \frac{mh}{2\pi}\right)$, also:

$$E'(J_4) = -\frac{1}{m^2} Rh.$$

Weiter stellt in der Zusatzenergie W die Größe R_0 den Radius des genannten Kreises dar:

$$R_0 = m^2 r_0.$$

Die Zeitmittel $\overline{p^2}$ und $\overline{q^2}$ beziehen sich auf den Abstand p des Elektrons von der Mittelebene und den Abstand q von der Achse, jedesmal im ungestörten Ion. In unserem Falle ist

$$k = -e^2, \quad l = e^2.$$

Uns bleibt also nur noch übrig, $\overline{p^2}$ und $\overline{q^2}$ für das Ion $(0, \frac{1}{2}, 1)$ zu bestimmen.

Denkt man sich in der Ebene $E K_1 K_2$ ein rechtwinkliges Achsensystem $P\,O\,Q$ angebracht, so ist E ein Schnittpunkt der Ellipse:

$$\frac{p^2}{\xi^2} + \frac{q^2}{\xi^2 - d^2} = 1,$$

mit der Hyperbel

$$\frac{p^2}{\eta^2} - \frac{q^2}{d^2 - \eta^2} = 1,$$

so daß

$$p^2 = \frac{\xi^2 \eta^2}{d^2}, \quad q^2 = \frac{(\xi^2 - d^2)(d^2 - \eta^2)}{d^2}.$$

Da das Elektron auf dem Ellipsoid bleibt, ist ξ konstant $(= \xi_0)$, also:

$$\overline{p^2} - \tfrac{1}{2}\overline{q^2} = \frac{\xi_0^2}{d^2}\overline{\eta^2} - \frac{\xi_0^2 - d^2}{2\,d^2}(d^2 - \overline{\eta^2}).$$

Nun ist

$$\overline{\eta^2} = \int\limits_{-\eta_1}^{+\eta_1} \eta^2 \frac{d\,\eta}{\dot{\eta}} : \int\limits_{-\eta_1}^{+\eta_1} \frac{d\,\eta}{\dot{\eta}},$$

wenn $-\eta_1$ und $+\eta_1$ die Umkehrwerte sind.

Im Zweizentrenproblem mit $n_1 = 0$ ist (Diss. S. 10)

$$\dot{\eta} = \frac{\sqrt{Y(\eta)}}{m\,(\xi^2 - \eta^2)}$$

mit

$$Y(\eta) = 2\,m\,e^2\,d^3\,Y(y)$$
$$= 2\,m\,e^2\,d^3\left[\frac{(x_{12}^2 + y^2)(1 - y^2)}{x_{12}} - \frac{\alpha^2}{2\,d}\,\frac{(x_{12}^2 - y^2)^2}{(x_{12}^2 - 1)^2}\right] \text{ (Diss. S. 44)},$$

worin $n/d = y$ gesetzt wurde; x_{12} ist der reziproke Wert der Exzentrizität ε der Ellipsoide, und α bestimmt sich nach der hier benutzten Bezeichnung aus

$$\alpha^2 = n_3^2\,r_0 = \tfrac{1}{4}\,r_0.$$

Die Gleichung $Y(y) = 0$ hat als biquadratische Gleichung zwei Wurzeln: eine positive $y^2 = y_1^2$, die die beiden Umkehrwerte gibt

$$y = \pm\,y_1 = \pm\,\frac{\eta_1}{d},$$

und eine negative $y^2 = y_2^2 = -\,|\,y_2^2\,|$.

Wäre letztere auch positiv, so hätte das Elektron sich entweder zwischen $-\eta_1$ und $-\eta_2$, oder zwischen $+\eta_1$ und $+\eta_2$ bewegt, aber wir wissen, daß das Ion (0, 1, 2) symmetrisch ist und deshalb auch das Ion (0, $\frac{1}{2}$, 1). Wir haben nun, wenn C' eine Konstante ist:

$$Y(y) = C'(y^2 - y_1^2)(y^2 + |y_2^2|),$$

$$\overline{\eta^2} = \int_{-\eta_1}^{+\eta_1} \eta^2 \frac{(\xi_0^2 - \eta^2)}{\sqrt{Y(\eta)}} d\eta : \int_{-\eta_1}^{+\eta_1} \frac{\xi_0^2 - \eta^2}{\sqrt{Y(\eta)}} d\eta$$

$$= d^2 \int_{-y_1}^{+y_1} y^2 \frac{x_{12}^2 - y^2}{\sqrt{(y^2 - y_1^2)(y^2 + |y_2^2|)}} dy : \int_{-y_1}^{+y_1} \frac{x_{12}^2 - y^2}{\sqrt{(y^2 - y_1^2)(y^2 + |y_2^2|)}} dy.$$

Substituieren wir $y = y_1 \cos\psi$, so wird

$$\frac{\overline{\eta^2}}{d^2} = y_1^2 \int_0^{\pi/2} \frac{\cos^2\psi\,(x_{12}^2 - y_1^2\cos^2\psi)}{\sqrt{y_1^2 + |y_2^2| - y_1^2\sin^2\psi}} d\psi : \int_0^{\pi/2} \frac{x_{12}^2 - y_1^2\cos^2\psi}{\sqrt{y_1^2 + |y_2^2| - y_1^2\sin^2\psi}} d\psi.$$

Weiter hat man mit der Abkürzung

$$\int_0^{\pi/2} \frac{\sin^m\varphi}{\sqrt{1 - k^2\sin^2\varphi}} d\varphi = U_m,$$

$$\frac{\overline{\eta^2}}{d^2} = y_1^2 \frac{(x_{12}^2 - y_1^2)U_0 + (-x_{12}^2 + 2y_1^2)U_2 - y_1^2 U_4}{(x_{12}^2 - y_1^2)U_0 + y_1^2 U_2},$$

wenn

$$k^2 = \frac{y_1^2}{y_1^2 + |y_2^2|}.$$

In der Theorie der elliptischen Integrale wird für U_m die Rekurrenzformel abgeleitet:

$$(m-3)U_{m-4} - (m-2)(1+k^2)U_{m-2} + (m-1)k^2 U_m = 0,$$

die für $m = 4, 6, 8$ usw. gilt, während

$$U_2 = \frac{U_0 - E}{k^2}$$

ist, wenn

$$E = \int_0^{\pi/2} \sqrt{1 - k^2\sin^2\varphi}\, d\varphi, \quad U_0 = F = \int_0^{\pi/2} \frac{d\varphi}{\sqrt{1 - k^2\sin^2\varphi}}.$$

So ergibt sich schließlich

$$\frac{\overline{\eta^2}}{d^2} = \frac{1}{3} \frac{|y_2^2|(-3x_{12}^2 + y_1^2 - 2|y_2^2|)F + (3x_{12}^2 - 2y_1^2 + 2|y_2^2|)(y_1^2 + |y_2^2|)E}{(x_{12}^2 + |y_2^2|)F - (y_1^2 + |y_2^2|)E}.$$

Da die Ionen (0, $\frac{1}{2}$, 1) und (0, 1, 2) von gleicher Form sind, können wir y_1^2 usw., die sich nur auf die Form beziehen, S. 113 der Dissertation entnehmen:

$$y_1^2 = 0{,}743, \quad |y_2^2| = 0{,}0639, \quad x_{12} = \frac{1}{\varepsilon} = \frac{1}{0{,}725} = 1{,}38,$$

so daß

$$\frac{\overline{\eta^2}}{d^2} = 0{,}222,$$

$$\overline{p^2} - \tfrac{1}{2}\overline{q^2} = d^2\left(-\frac{x_{12}^2 - 1}{2} + \frac{3\,x_{12}^2 - 1}{2}\,\frac{\overline{\eta^2}}{d^2}\right) = +\,0{,}07\,d^2,$$

$$W = \frac{1}{2\,R_0^3}\left(\tfrac{1}{2}\,l\,\overline{q^2} - l\,\overline{p^2} - 2\,k\,d^2\right) = \frac{e^2\,d^2}{2\,m^6\,r_0^3}\cdot 1{,}93.$$

Im Grundzustand des H-Atoms ist

$$-\frac{e^2}{2\,r_0} = -\,R\,h,$$

also

$$W = R\,h\cdot\frac{1{,}93}{m^6}\left(\frac{d}{r_0}\right)^2 = \frac{4{,}1}{m^6}\,R\,h,$$

weil $d/r_0 = 1{,}45$ war.

Neuerdings hat O. Burrau[1]) den Energiewert für den Normalzustand des H_2^+-Ions nach der Wellenmechanik durch ein Näherungsverfahren berechnet und $-\,1{,}204\,Rh$ (einer Ionisierungsspannung von 15,4 Volt entsprechend) gefunden.

Wir fanden für die Energie des Ions (0, $\frac{1}{2}$, 1): $-\,1{,}216\,Rh$ (oder eine Spannung von 15 Volt).

Der Kernabstand beträgt nach der Wellenmechanik $2\,r_0$, nach unserer halbzahligen Quantisierung für (0, $\frac{1}{2}$, 1): $2\,.\,1{,}45\,r_0 = 2{,}9\,r_0$.

Es würde interessant sein zu untersuchen, ob die Energie des angeregten Moleküls sich auch nach der Schrödingerschen Theorie in der Form: $-\,J\,R\,h + \frac{1}{m^2}\,R\,h$ darstellen läßt.

---

1) O. Burrau, Danske Vid. Selskab. Math. fys. Medd. 7, 14, 1927.

Das Röntgenspektrum zweiter Art.

Von **M. J. Druyvesteyn** in Groningen.

Mit 7 Abbildungen. (Eingegangen am 4. Mai 1927.)

Das Röntgenspektrum zweiter Art wird von in ihren inneren Schalen zweifach ionisierten Atomen ausgesandt. Es wird die Intensität dieses Spektrums relativ zu derjenigen des normalen Röntgenspektrums (Spektrum erster Art) theoretisch abgeschätzt und gezeigt, daß die theoretischen Aussagen weitgehend von der Erfahrung gestützt werden. Es werden neuere Meßresultate bezüglich der Linien zweiter Art mitgeteilt. Es gelingt, einen Teil dieser Linien theoretisch zu deuten und ihre Lage zu berechnen.

§ 1. Eine Klassifikation der Röntgenspektrallinien läßt sich dadurch erreichen, daß man in der üblichen Weise ihre Frequenz ν als Differenz zweier Spektralterme darstellt. Nach der Bohrschen Theorie hat man diese Spektralterme mit h multipliziert als Energiezustände des Atoms zu deuten. Die in dem normalen Röntgenspektrum auftretenden Terme korrespondieren mit Energiezuständen eines Atoms, in dem ein inneres Elektron fehlt. Wie besonders von Wentzel[1]) hervorgehoben wurde, hat man auch Röntgenlinien zu erwarten, die von einem Atom, in dem zwei oder mehr innere Elektronen fehlen, ausgesandt werden, während ein Elektron aus einer äußeren Schale in eine innere hineinfällt. Mit Bohr und Coster möchte ich das normale Röntgenspektrum das Spektrum erster Art nennen, und wenn zwei, drei oder mehr Elektronen fehlen, vom Spektrum zweiter, dritter usw. Art sprechen.

Für die Spektralterme des Spektrums erster Art benutzt man bekanntlich die Symbole K, L_{I}, L_{II}, L_{III}, M_{I} usw., die Terme des Spektrums zweiter Art werde ich mit Wentzel als KK, KL, KM, LM, usw. bezeichnen[2]). Sie korrespondieren mit Energiezuständen eines Atoms, in dem beziehungsweise zwei K-Elektronen, ein K- und ein L-Elektron, ein K- und ein M-, ein L- und ein M-Elektron usw. fehlen.

Eine bestimmte Linie des Spektrums zweiter Art wird dann z. B. durch das Symbol $(KL - LL)$ angedeutet, es ist diejenige Linie, die ausgesandt wird von einem Atom, in dem anfangs ein K- und ein L-Elektron

[1]) G. Wentzel, Ann. d. Phys. **66**, 437, 1921.

[2]) Es ist nicht ohne weiteres zulässig, die Spektralterme zweiter Art mit denen erster Art noch enger zu verknüpfen und z. B. die Bezeichnungsweise L_{II} L_{III} zu benutzen für einen Term des Spektrums zweiter Art, wenn im Atom zwei L_{II}-Elektronen fehlen. Ist doch die Termmultiplizität, wenn zwei Elektronen im Atominneren fehlen, eine andere, als wenn ein Elektron fehlt.

fehlen und in dem sodann ein Übergang von einem L-Elektron nach der K-Schale stattfindet, so daß in dem Endzustand zwei L-Elektronen fehlen. Es ist leicht einzusehen, daß die Linie $(KL - LL)$ des Spektrums zweiter Art unweit der Linie $(K - L)$ des Spektrums erster Art liegt, und zwar an ihrer harten Seite. Der Term KL ist etwas größer als die Summe des K- und des L-Termes des Spektrums erster Art, ebenso ist der Term LL etwas größer als zweimal der L-Term des Spektrums erster Art. Ist doch die Energie, welche erforderlich ist zu der Entfernung eines K-Elektrons oder eines L-Elektrons aus einem Atom, in dem schon ein L-Elektron fehlt, größer, als wenn dasselbe Elektron aus einem normalen Atom entfernt werden soll. Dieser Zuwachs der Bindungsenergie der Elektronen wegen des Fehlens eines inneren Elektrons (hier L-Elektrons) ist im allgemeinen klein relativ zu der Bindungsenergie selber, er beträgt für die stärker gebundenen Elektronen (K-Elektronen) mehr als für die schwächer gebundenen (L-Elektronen). Man hat also zu erwarten, daß die Röntgenlinien zweiter Art unweit von korrespondierenden Linien erster Art liegen, und zwar an ihrer harten Seite. In der Tat hat man mehrfach derartige Linien vorgefunden. Es sind dies:

1. Kurzwellige Satelliten der $K\alpha$ und $K\beta_1$, unterhalb Ga (31).
2. „ „ „ $L\alpha$, $L\beta_1$, $L\beta_2$ und der $L\gamma_1$ bei mehreren Elementen.
3. „ „ „ $M\alpha$, $M\beta$ und $M\gamma$ bei den schwereren Elementen.

In neu angestellten Versuchen, über die ich im folgenden (§ 4 dieser Arbeit) berichten werde, ist es mir gelungen, noch einige derartige Linien aufzufinden. Es sind dies:

1. In der K-Serie noch ein weiterer kurzwelliger Satellit der $K\beta_1$.
2. „ „ L-Serie ein kurzwelliger Satellit der $L\gamma_{2,3}$.

Außerdem habe ich das Material für die schon bekannten Satelliten vervollständigen können.

Bevor ich aber zu einer Besprechung dieser Versuche und deren Resultate übergehe, möchte ich erst einige theoretische Betrachtungen vorausschicken.

In § 2 wird im Anschluß an eine Arbeit von Rosseland[1]) versucht, mit Hilfe der Thomsonschen Ionisierungstheorie die Intensität der Spektrallinien zweiter Art relativ zu denen erster Art abzuschätzen. Während aber in der Rosselandschen Theorie das Entfernen zweier Elektronen aus dem Atom durch Stoß mit einem Kathodenstrahlteilchen als ein einziger Elementarprozeß behandelt wurde, wird es in unserer Darstellung als zwei aufeinanderfolgende Einzelprozesse betrachtet. Für die

[1]) S. Rosseland, Phil. Mag. **45**, 65, 1923.

doppelte Ionisation in derselben Schale ergeben beide Behandlungsweisen ungefähr dasselbe Resultat. Wenn man aber auch die doppelte Ionisierung in verschiedenen Schalen betrachten will, hat unsere Behandlungsweise zweifelsohne den Vorzug. Sie führt überall zu mit der Erfahrung übereinstimmenden Resultaten.

Rosseland hatte schon gezeigt, daß aus seiner Theorie in Übereinstimmung mit dem Experiment folgt, daß die zweifache Ionisation relativ zu der einfachen Ionisation mit zunehmender Ordnungszahl des betreffenden Atoms stark abnimmt. Überdies finden wir nun, daß, wenn man sich auf Linien einer bestimmten Serie beschränkt, die zweifache Ionisation in verschiedenen Schalen relativ öfter eintritt als die zweifache Ionisation in derselben Schale. Auch dies Resultat der Theorie scheint durch das bisherige experimentelle Material gestützt zu werden.

In § 3 wird versucht, die Größe der Frequenzdifferenz der Linien zweiter Art mit den korrespondierenden Linien erster Art abzuschätzen. In einigen Fällen ist diese Abschätzung leicht durchzuführen, und man gelangt zu Resultaten, die mit der Erfahrung im Einklang sind.

In § 4 wird das neue experimentelle Material gebracht und mit der Theorie verglichen.

§ 2. Dieser Paragraph enthält eine etwas nähere Ausarbeitung einiger schon in einer früheren Arbeit [1]) ausgesprochenen Gedanken.

Das Atom, welches eine Spektrallinie zweiter Art aussendet, ist doppelt ionisiert. Man hat nun die Frage zu beantworten, wie gerät ein Atom in den doppelt ionisierten Zustand. Wie schon früher von mehreren Seiten [2]) betont worden ist, hat man anzunehmen, daß die Entfernung zweier Elektronen desselben Atoms in einem Akt, z. B. in einem Stoß mit einem Kathodenstrahlteilchen, zu erfolgen hat. Hieraus läßt sich schließen, daß für das Spektrum zweiter Art die kritische Erregungsspannung höher liegt als für das Spektrum erster Art. Das Experiment [3]) zeigte, daß dies in der Tat der Fall ist.

Die Intensität des Spektrums zweiter Art verhält sich zu derjenigen des Spektrums erster Art wie die Anzahl der Doppeltionisierungen zu der Anzahl der Einfachionisierungen [4]). Wir werden jetzt die relative

---

[1]) D. Coster und M. J. Druyvesteyn, ZS. f. Phys 40, 765, 1927.

[2]) D. Coster, Phil. Mag. 44, 546, 1922; S. Rosseland, ebenda 45, 65, 1923.

[3]) D. Coster, ebenda 44, 546, 1922; M. Siegbahn und A. Larsson, Ark. f. Mat., Astron. och Fys. 18, Nr. 18, 1924.

[4]) Wir nehmen dabei an, daß die relative Zahl der strahlungslosen Übergänge in beiden Spektren etwa dieselbe sei.

Zahl der Doppelionisierungen mit Hilfe der Thomsonschen Formel abschätzen[1]. Diese Formel lautet:

$$p^2 = \frac{e^4}{T^2}\left(\frac{T}{E} - 1\right). \tag{1}$$

hierin ist e die Ladung des Elektrons, T die kinetische Energie des Kathodenstrahlteilchens, E die Bindungsenergie des loszulösenden Elektrons und p der sogenannte Ionisierungsradius. Die Größe p hat die folgende Bedeutung: Man denke sich um die Bahn des Kathodenstrahlteilchens als Achse einen Zylinder mit dem Radius p beschrieben. Nur diejenigen der (als ruhend gedachten) Elektronen mit einer Bindungsenergie E, welche sich innerhalb dieses Zylinders befinden, werden von dem Kathodenstrahlelektron aus dem betreffenden Atom entfernt.

Wir nehmen nun den Fall an, daß das Kathodenstrahlteilchen schon ein inneres Elektron, sagen wir z. B. ein K-Elektron, aus einem bestimmten Atom enfernt. Wie groß ist nun die Wahrscheinlichkeit dafür, daß dasselbe Kathodenstrahlteilchen, nachdem schon die K-Schale ionisiert ist, noch ein zweites inneres Elektron aus der Schale x desselben Atoms entfernt. Da es schon ein K-Elektron mitnimmt, durchquert es alle inneren Schalen. Die obengenannte Wahrscheinlichkeit ist also:

$$W_{Kx} = q_x \frac{p_x^2}{4\, a_x^2}, \tag{2}$$

hier bedeutet q_x die Zahl der Elektronen der Schale x[2], a_x ihren Bahnradius und p_x den Ionisierungsradius des Kathodenstrahlteilchens für die Elektronen der Schale x. (Es ist $p_x \leqslant a_x$.) Wir werden jetzt versuchen, die Größe a_x in mehr faßlichen Größen auszudrücken.

Für die halbe große Achse a der Keplerellipse eines Valenzelektrons im Falle eines wasserstoffähnlichen Atoms gilt:

$$a = \frac{(Z - s)\, e^2}{2\, E}, \tag{3}$$

wo e die Elektronenladung, E die Bindungsenergie, Z die Kernladungszahl und s die Abschirmungszahl bedeutet. Wir können dieselbe Formel auch für die inneren Elektronenbahnen im Röntgengebiet näherungsweise benutzen; statt der Abschirmungszahl s haben wir dann die „innere" Ab-

[1]) Betreffs der Anwendungsmöglichkeit der Thomsonschen Formel für Werte von T in der Nähe der Ionisierungsarbeit vgl. die Bemerkungen von Rosseland l. c. S. 67.

[2]) Oder eins weniger, wenn schon ein Elektron aus dieser Schale entfernt worden war.

schirmungszahl α[1]) zu nehmen. Für E haben wir in diesem Falle nicht die wirkliche Bindungsenergie einzusetzen, sondern diejenige Bindungsenergie, die das Elektron haben würde, wenn alle äußeren Elektronen entfernt worden wären. Diese Energie ist größer als die wirkliche Bindungsenergie, und zwar um den Faktor $\left(\frac{Z-\alpha}{Z-\gamma}\right)^2$, wo γ die „Gesamtabschirmungszahl" bedeutet[2]).

Wir finden also:

$$a_x = \frac{Z-\gamma_x}{Z-\alpha_x} \cdot \frac{(Z-\gamma_x)\, e^2}{2\, E_x} \tag{4}$$

und deshalb:

$$W_{Kx} = \frac{E_x}{T}\left(1-\frac{E_x}{T}\right) \cdot \left(\frac{Z-a_x}{Z-\gamma_x}\right)^2 \cdot \frac{q_x}{(Z-\gamma_x)^2}. \tag{5}$$

Wir werden jetzt die drei Faktoren, aus denen die Wahrscheinlichkeit W_{Kx} aufgebaut ist, einzeln betrachten.

1. $\frac{E_x}{T}\left(1-\frac{E_x}{T}\right)$. Diese Funktion des Verhältnisses der Ionisierungsarbeit E_x der Schale x zu der kinetischen Energie T des Kathodenstrahlteilchens hat einen ziemlich flachen Verlauf; ihr Maximalwert ist $^1/_4$ für $T = 2\, Ex$.

2. $\left(\frac{Z-\alpha_x}{Z-\gamma_x}\right)^2$. Dieser Faktor ist von der Größenordnung Eins und immer kleiner als Eins.

3. $\frac{q_x}{(Z-\gamma_x)^2}$. Dieser Faktor ist für uns am wichtigsten. Er besagt, daß die Wahrscheinlichkeit für eine Doppeltionisierung und also die Intensität des Spektrums zweiter Art relativ zu derjenigen des Spektrums erster Art umgekehrt mit dem Quadrat der effektiven Kernladungszahl abnimmt, eine Aussage, die im großen und ganzen von der Erfahrung bestätigt wird.

Aus den obigen Formeln läßt sich schließen, daß die Anregung KK nicht sehr wahrscheinlich ist. Für die Ordnungszahl 15 ist sie relativ zu derjenigen der einfachen K-Anregung kleiner als $^1/_{500}$, für die Ordnungszahl 23 schon weniger als $^1/_{1500}$. Hieraus läßt sich folgern, daß die bis

---

[1]) N. Bohr und D. Coster, ZS. f. Phys. 12, 342, 1923. Siehe vor allem S. 360 u. f. und S. 366 u. f. Die dort aufgegebenen Abschirmungszahlen sollen für unsere Zwecke eventuell noch wegen des Fehlens eines inneren Elektrons korrigiert werden.

[2]) N. Bohr und D. Coster, l. c.

jetzt beobachteten Satelliten in der K-Serie keine einzige mit KK-Anregung enthalten können, eine Aussage, die durch die Versuche von Bäcklin [1]) tatsächlich schon bestätigt wurde.

Für das Verhältnis der Wahrscheinlichkeiten des Auftretens der KL- bzw. KK-Anregung finden wir, falls wir nur den dritten Faktor der Formel (5) berücksichtigen:

$$\frac{W_{KL}}{W_{KK}} = \frac{q_L}{q_K}\left(\frac{Z-\gamma_K}{Z-\gamma_L}\right)^2 = 8\left(\frac{Z-\gamma_K}{Z-\gamma_L}\right)^2. \qquad (6)$$

Dies Verhältnis ist bei den Elementen mit niedrigerer Ordnungszahl als 36 etwa 20. Für die KL-Anregung bekommen wir also eine beträchtlich größere Wahrscheinlichkeit als für die KK-Anregung, und es ist deshalb schon überaus wahrscheinlich, daß die KL-Anregung bei den leichteren Elementen zu beobachtbaren Linien zweiter Art Anlaß gibt. Wie in § 3 und § 4 gezeigt werden wird, ist dies tatsächlich der Fall.

Wir haben bis jetzt noch keine Rücksicht auf die zwei anderen Faktoren der W_{KL} bzw. W_{KK} (siehe Formel 5) genommen. Was den zweiten anbelangt, so entfernt er sich im allgemeinen wenig von 1, und bei den summarischen Betrachtungen, wie sie hier angestellt wurden, können wir ihn überall gleich 1 setzen. Mit dem ersteren Faktor ist es anders bestellt. Sein Maximalwert ist $^1/_4$, er kann aber unter Umständen viel kleinere Werte annehmen; dadurch würde besonders die Anzahl Doppeltionisierungen in verschiedenen Schalen viel kleiner ausfallen, als man aus den obigen Betrachtungen schließen würde.

Es sind aber verschiedene Ursachen aufzuführen, die diesen Einfluß kompensieren. Wir werden im Anhang zeigen, daß man für die relative Zahl der Doppeltionisierungen in verschiedenen Schalen mit großer Annäherung statt der Formel (5) bei normalen Versuchsbedingungen die Formel $\frac{1}{4}\left(\frac{Z-\alpha_x}{Z-\gamma_x}\right)^2 \frac{q_x}{(Z-\gamma_x)^2}$ benutzen kann.

Man wird zu dieser einfachen Formel geführt, wenn man folgende Umstände in Betracht zieht:

1. Auch wenn wir in der Röntgenröhre ein Kathodenstrahlbündel einheitlicher Geschwindigkeit haben, wird zufolge der Bremsung in dem Antikathodenmaterial ein Spektrum von Geschwindigkeiten entstehen.

2. Das Kathodenstrahlelektron, das z. B. ein K-Elektron fortnimmt, durchquert die L-Schale zweimal, und zwar das zweite Mal, wenn es schon einen großen Geschwindigkeitsverlust durch das Entfernen des

[1]) E. Bäcklin, ZS. f. Phys. **27**, 30, 1924.

K-Elektrons erlitten hat. Dieser Einfluß wirkt also im selben Sinne wie die unter Ziffer 1 genannte Whiddingtonsche Bremsung.

3. Das aus der inneren Schale entfernte Elektron kann auf seinem Wege nach außen auch noch ein Elektron aus einer mehr nach außen gelegenen Schale mitnehmen [1]).

Ähnliche Betrachtungen kann man nun auch über das Spektrum zweiter Art in der L-Serie anstellen. Für diejenigen Elemente, wo die L-Serie noch gut beobachtbar ist (Z größer als 30) ist die doppelte L-Anregung durch Stoß mit einem Kathodenstrahlteilchen schon ein sehr seltenes Ereignis, das praktisch wenig in Frage kommt [2]). Die Anregung LM geschieht viel häufiger, und zwar etwa in dem Verhältnis:

$$\frac{W_{LM}}{W_{LL}} = \frac{18}{7}\left(\frac{Z-\gamma_L}{Z-\gamma_M}\right)^2.$$

Dieser Faktor beträgt etwa 20 für $Z = 36$ und etwa 10 für $Z = 54$.

Wie wir in § 3 und 4 zeigen werden, hat jedenfalls ein Teil der härteren Satelliten in der L-Serie tatsächlich eine LM-Anregung.

Was nun das Spektrum dritter Art betrifft, so verhält sich seine Intensität zu derjenigen des Spektrums zweiter Art etwa, wie diese sich zu der Intensität des Spektrums erster Art verhält. Praktisch kommt also dem Spektrum dritter Art (und um so weniger dem Spektrum noch höherer Art) wenig Bedeutung zu.

§ 3. Wie schon früher betont wurde, hat man für das Spektrum zweiter Art eine höhere Multiplizität zu erwarten, als man in dem normalen Dublettsystem des Spektrums erster Art begegnet. Die höhere Aufspaltung macht sich vor allem in denjenigen Termen merkbar, welche mit Zuständen eines Atoms korrespondieren, in dem zwei Elektronen in derselben Schale fehlen. Wenn zwei Elektronen aus verschiedenen

[1]) Mit dem dritten Einfluß haben wir es ausschließlich bei der Fluoreszenzerregung des Spektrums zweiter Art zu tun. Im Anhang ist auch dieser Fall rechnerisch verfolgt. Man findet bei vernünftiger Annahme der Versuchsbedingungen für: $\frac{\text{relative Anzahl der } KL\text{-Anregungen mit Kathodenstrahlen}}{\text{"} \quad \text{"} \quad \text{"} \quad \text{"} \quad \text{in Fluoreszenz}}$ = etwa 2 bis 3, in Übereinstimmung mit früher angestellten Versuchen (D. Coster und M. J. Druyvesteyn, ZS. f. Phys. **40**, 765, 1927).

[2]) Ganz anders liegt aber die Sache, wenn die LL-Anregung durch strahlungslosen Übergang zustande kommen kann. Ein Atom ist z. B. in der K-Schale ionisiert, ein L-Elektron fällt in die K-Schale hinein, und die frei werdende Energie wird zum Entfernen eines zweiten L-Elektrons verwendet. — In dieser Weise möchten wir den von Siegbahn und Larsson studierten Satelliten 5 der $L\alpha$-Linie des Mo (42) erklären; M. Siegbahn und A. Larsson, Ark. f. Mat., Astron. och Fys. **18**, Nr. 18, 1924.

Schalen fehlen, hat die höhere Termaufspaltung wegen der schwachen Kopplung der verschiedenen Schalen energetisch keine große Bedeutung[1]). Wir werden sie in diesem Falle vernachlässigen.

Wir wollen nun zeigen, wie man bei den Linien zweiter Art, welche weder in ihrem Anfangs- noch in ihrem Endzustand mit einer doppelten Anregung derselben Schale korrespondieren, ihre Frequenzdifferenz mit der korrespondierenden Linie erster Art theoretisch abschätzen kann.

Als typisches Beispiel nehmen wir die Linie zweiter Art $(KL-LM)$. Die korrespondierende Linie erster Art ist $(K-M)$ (die $K\beta_1$-Linie). Wir berechnen zuerst den Energiewert des Anfangszustandes KL. Wir denken uns diesen Zustand dadurch entstanden, daß erst ein K-Elektron aus dem normalen Atom entfernt wird, und sodann ein L-Elektron. Für die Entfernung des K-Elektrons braucht man die Energie K_Z, welche mit dem K-Term des Spektrums erster Art korrespondiert. (Z sei die Ordnungszahl des betreffenden Elementes.) Jetzt wird ein L-Elektron aus einem Atom entfernt, in dem ein K-Elektron fehlt. Wegen des Fehlens des einen K-Elektrons ist die innere Abschirmung der L-Elektronen um Eins kleiner, die L-Elektronen sind also etwa ebenso stark gebunden wie die normalen L-Elektronen bei dem Element mit nächst höherer Ordnungszahl. Wir finden also[2])

$$(KL)_Z = K_Z + L_{Z+1}. \tag{7}$$

In derselben Weise findet man

$$(LM)_Z = L_Z + M_{Z+1}.$$

Für die Frequenzdifferenz der Linie zweiter Art $(KL-LM)$ mit der Linie erster Art $(K-M)$ ergibt sich also:

$$(KL-LM)_Z - (K-M)_Z = (L_{Z+1} - L_Z) - (M_{Z+1} - M_Z).$$

---

[1]) Ich verdanke Herrn G. E. Uhlenbeck die Bemerkung, daß man hier ein Beispiel einer magnetischen Aufspaltung hat, wie Landé (ZS. f. Phys. **24**, 88, 1924) sich diese in seiner Theorie der Dublettaufspaltung gedacht hat. Bei Benutzung der Landéschen Formel findet man dann für diese Aufspaltung etwa das relativistische Röntgendublett der äußersten der beiden Schalen dividiert durch $\frac{Z_{\text{eff}}}{2}$.

[2]) Bei dieser Abschätzung wurden zwei einander zum Teile aufhebende Faktoren vernachlässigt: I. Man hat eigentlich den Niveauwert L_{Z+1} einzusetzen für das Element, in dem das neuhinzukommende Elektron fehlt. II. Die Abschirmung des K-Elektrons auf das L-Elektron ist in Wirklichkeit etwas weniger als Eins.

Man hat jetzt noch die Wahl zwischen den drei verschiedenen L-Werten L_{I}, L_{II} und L_{III}. Für die leichteren Elemente, bei denen überhaupt das Spektrum zweiter Art noch wahrnehmbar ist, liegen L_{II} und L_{III} so dicht aufeinander, daß sie kaum getrennt werden können. Überdies kommt hier nur die Differenz zwischen zwei L-Werten von aufeinanderfolgenden Elementen in Frage. Demzufolge können die drei zu erwartenden Linien nicht mehr getrennt werden. In der Tat ist nur eine etwas verbreiterte Linie beobachtet worden (§ 4).

Auch in der L-Serie hat man derartige Linien zweiter Art zu erwarten. Es sind hier hauptsächlich die Linien des Typus $LM - MN$ von Interesse, ihre Frequenzdifferenz mit der korrespondierenden Linie erster Art ist:

$$(LM - MN)_Z - (L - N)_Z = (M_{Z+1} - M_Z) - (N_{Z+1} - N_Z).$$

Es gibt nun aber drei Linien erster Art des Typus $L - N$; es sind dies:

$$L\beta_2\,(L_{\mathrm{III}} - N_{\mathrm{IV,\,V}})\,; \quad L\gamma_1\,(L_{\mathrm{II}} - N_{\mathrm{IV}}) \quad \text{und} \quad L\gamma_{2,\,3}\,(L_{\mathrm{I}} - N_{\mathrm{II,\,III}}).$$

Bei jeder könnte man, da es fünf M-Niveaus gibt, fünf solcher Satelliten erwarten. Da erstens die M_{II} und M_{III} und zweitens die M_{IV} und M_{V} in dem in Frage kommenden Gebiet sehr dicht aufeinander liegen, würde man nur drei Satelliten abtrennen können. Beobachtet wurden bei der $L\beta_2$ zwei deutlich getrennte Satelliten. Diese Linien liegen aber auf einer breiten diffusen Bande, welche sich nach kurzen Wellenlängen etwas weiter ausbreitet. In dieser Verbreiterung könnte man vielleicht die dritte zu erwartende Linie sehen (siehe die Fig. 3).

Bei der $L\gamma_1$ und der $L\gamma_{2,\,3}$ wurde nur eine, aber sehr breite diffuse Linie beobachtet (Fig. 5). Im Falle dieser Satelliten bekommt man bisweilen den Eindruck, daß sie Doppellinien sind.

Wir haben bei unseren bisherigen Überlegungen die höhere Termaufspaltung, welche wegen des Fehlens zweier Elektronen auftreten muß, nicht berücksichtigt, da, wie erwähnt, diese Termaufspaltung bei den hier betrachteten Linien doch zu gering ist, um zu getrennten Linien Anlaß zu geben. Sie kann aber zweifelsohne für die Verbreiterung dieser Linien verantwortlich gemacht werden.

§ 4. Wir werden jetzt zu einer näheren Besprechung der Versuche und des neu gewonnenen Materials übergehen. Bei unseren Untersuchungen haben wir uns hauptsächlich auf diejenigen Linien der K- und L-Serie beschränkt, deren Lage sich nach den in § 3 angestellten Überlegungen theoretisch voraussagen ließ. In der K-Serie wurden die Satelliten der

$K\beta_1$ studiert in der Elementenreihe K (19) bis Fe (26)[1]. Bei der Auffindung dieser Linien machte sich die Nähe der Absorptionsgrenze sehr störend bemerkbar. Das von der Antikathode ausgesandte heterogene Röntgenlicht wird wiederum in der Antikathode selbst absorbiert. Wenn man dies Licht mit einem Kristall zerlegt, kann man, wie Coster[2] und de Broglie und Dauvillier[3] zeigten, eine bisweilen sehr deutliche Absorptionskante des Antikathodenmaterials wahrnehmen. Nun liegen die zu erwartenden Satelliten in der Nähe und teilweise jenseits der Kante. Da es sich um überaus schwache und nicht sehr scharfe Linien handelt, ist es nicht immer leicht, sie von dieser Kante und ihrer eventuellen Feinstruktur zu unterscheiden. Um diesem Übelstand so viel wie möglich abzuhelfen, wurde versucht, das kontinuierliche Röntgenlicht abzuschwächen. Dies geschah in der Weise, daß, wenn die zu untersuchende Substanz in Pulverform in die Antikathode eingerieben wurde, als Unterlage ein leichtes Element verwendet wurde, weil bekanntlich das kontinuierliche Spektrum mit der Kernladungszahl zunimmt. In der Tat war die kontinuierliche Schwärzung bei Benutzung einer Aluminiumantikathode merklich schwächer als bei einer Kupferantikathode. Im ersten Falle war von einer Absorptionskante der eingeriebenen Substanz kaum mehr etwas zu spüren.

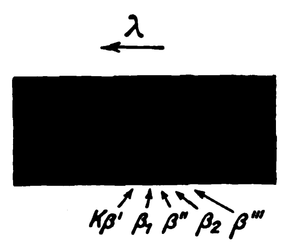


Fig. 1.
Die Linien $K\beta_1$ und $K\beta_2$ mit Satelliten des Sc (21).

Es wurden nun nach der harten Seite der $K\beta_1$ zwei Satelliten beobachtet. Der eine, $K\beta''$, wurde schon früher von Hjalmar[4]) für die Elemente Cl (17), K (19) und Ca (20) ausgemessen, der andere, den wir mit $K\beta'''$ bezeichnen, wurde gelegentlich von Siegbahn und Dolejsek[5] für die Elemente Mn und Cr beobachtet.

In Fig. 1 ist die Linie $K\beta_1$ mit ihrer Umgebung für Sc (21) reproduziert, wir finden außerhalb der Diagrammlinien $K\beta_1$ und $K\beta_2$ den Satellit an der weichen Seite $K\beta'$, und an der harten Seite der $K\beta_1$ die Satelliten $K\beta''$ und $K\beta'''$.

---

[1]) (Fußnote eingefügt während der Korrektur.) Die Linie $K\beta'''$ wurde inzwischen auch bei den Elementen Al (13) bis Cl (17) gefunden.

[2]) D. Coster, Phil. Mag. **44**, 546, 1922.

[3]) M. de Broglie und A. Dauvillier, C. R. **174**, 1546, 1922.

[4]) E. Hjalmar, Phil. Mag. **41**, 675, 1921.

[5]) M. Siegbahn und V. Dolejsek, ZS. f. Phys. **10**, 159, 1922.

Tabelle 1. Satelliten der $K\beta_1$.

	Wellenlängen				Differenz in $\frac{\nu}{R}$	
					$\beta''' - \beta_1$	
	β_1	β''	β_2	β'''	gem.	ber.
19 K	3446,8	3443,0	3434,6	3400,7	3,52	3,50
20 Ca	3083,4	3079,7	3069,1	3044,3	3,75	3,60
21 Sc	2773,9	2767,5	2758,0	2742,5	3,74	3,56
22 Ti	2509,0	2500,7	2493,7	2483,6	3,68	3,73
23 V	2279,7	2272,6	2264,6	2257,7	3,94	4,02
24 Cr	2080,3		2067,0	2061,7	3,94	4,23
25 Mn	1905,9		1893,2	1888,8	4,27	4,50
26 Fe	1752,7		1740,6	1737,1	4,66	4,65

In der Tabelle 1 sind die Wellenlängen der $K\beta_1$, $K\beta_2$ und der Satelliten $K\beta''$ und $K\beta'''$ zusammengestellt. Die Werte für $K\beta_1$ und $K\beta_2$ wurden, mit Ausnahme des Wertes für $K\beta_2$ des Sc (21)[1], aus Siegbahns Buch übernommen, für die Linien $K\beta''$ und $K\beta'''$ wurden überall die von mir gemessenen Werte eingesetzt.

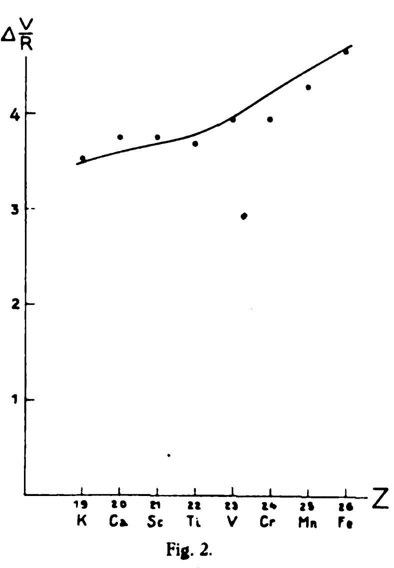


Fig. 2.

Die Frequenzdifferenz $\left(\frac{\Delta\nu}{R}\right)$ des Satelliten $K\beta'''$ mit der Hauptlinie $K\beta_1$. Die angezogene Linie gibt die berechneten Werte, die Punkte geben die experimentell gefundenen Werte wieder.

Die Linie $K\beta'''$ glaube ich nun als den in § 3 besprochenen Übergang ($KL - LM$) deuten zu müssen. Zum Belege dieser Aussage wurde in den letzten zwei Spalten der Tabelle 1 die Frequenzdifferenz $K\beta''' - K\beta_1$ einmal gemessen, einmal nach der in § 3 angegebenen Weise berechnet eingesetzt. Für die Berechnung der Differenz $L_{Z+1} - L_Z$ wurde der L_{III}-Wert zugrunde gelegt. Um sich so viel wie möglich von den ziemlich großen Meßfehlern unabhängig zu machen, wurden die Werte graphisch aus der Niveaukurve ermittelt.

[1]) Bei diesem Element scheint bei Hjalmar (Phil. Mag. **41**, 675, 1921) ein Meßfehler unterlaufen zu sein. Die Anomalie, die E. Bäcklin, M. Siegbahn und R. Thoraeus in der Wellenlängendifferenz $K\beta_1 - K\beta_2$ bei Sc gefunden zu haben meinen, ist ganz auf diesen Irrtum zurückzuführen (Phil. Mag. **49**, 513, 1925).

Außerdem zeigt die Fig. 2 noch eine graphische Darstellung der berechneten Frequenzdifferenzen. Die experimentell gefundenen Punkte sind auch in der Figur angegeben. Wie man sieht, ist die Übereinstimmung recht befriedigend.

Die Linie $K\beta''$, die auch in dem untersuchten Gebiet gemessen wurde, ist eine etwas verbreiterte Linie, die an der kurzwelligen Seite der $K\beta_1$ liegt und kaum von dieser zu trennen ist. Es ist auch eine Linie zweiter Art, wir halten es für wahrscheinlich, daß sie dem Übergang $KM - MM$ entspricht.

In der L-Serie wurden aus den schon oben angegebenen Gründen nur die kurzwelligen Satelliten der $L\beta_2$, der $L\gamma_1$ und der $L\gamma_{2,3}$ studiert [1]).

Die Fig. 3 enthält eine Reproduktion der Linie $L\beta_2$ mit ihrer Umgebung für das Element Pd. An der kurzwelligen Seite der $L\beta_2$ liegt ein Satellit angeschmiegt, wahrscheinlich eine Linie zweiter Art, welche vielleicht mit einer LN-Ionisation zusammenhängt. Außerdem sieht man nun die ziemlich starken Linien $L\beta_2'$ und $L\beta_2''$, die uns hier speziell interessieren. Die schwarze Bande, die sie als Hintergrund zeigen, wurde schon in § 3 besprochen. Diese Linien wurden für die meisten Elemente von Mo (42) aufwärts schon von Coster [2]) gefunden. Für die Elemente mit niedrigerer Atomzahl wurden sie von Coster als $L\beta_{11}$ und $L\beta_{12}$ bezeichnet, für die schwereren Elemente fallen sie zusammen und sind kaum von der Linie $L\beta_2$ zu trennen. Hier wurden sie unter der Bezeichnung $L\beta_8$ zusammengefaßt. Es wurde inzwischen auch schon von Coster erkannt, daß die $L\beta_8$-Linie

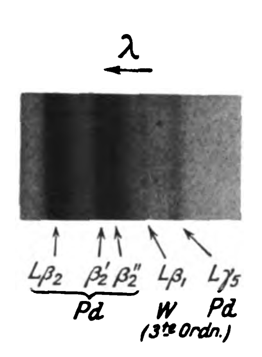


Fig. 3.
Die Linie $L\beta_2$ mit ihren Satelliten bei Pd (46).

---

[1]) Da bei den Elementen unterhalb Pd (46) die 4_3-Schale unvollständig ist, sollten nach Coster und Druyvesteyn (l. c.) die $L\beta_2$, $L\gamma_1$ und $L\gamma_{2,3}$ auch langwellige Satelliten haben. Bei den Linien $L\beta_2$ und $L\gamma_1$ kann man die Entfernung dieser Satelliten von der Hauptlinie aus den optischen Daten vorhersagen, ähnlich wie es van der Tuuk (ZS. f. Phys. **41**, 326, 1927) für die $L\alpha$-Linie in der Eisengruppe getan hat. Diese Entfernung ist sehr gering und wird nur zu einer Verbreiterung nach der langwelligen Seite der Hauptlinie Anlaß geben. Es scheint mir, daß eine solche Verbreiterung tatsächlich auf den Platten zu sehen ist.

[2]) D. Coster, Phil. Mag. **43**, 1070, 1922.

eine Fortsetzung der $L\beta_{11}$ und $L\beta_{12}$ der niedrigeren Elemente ist. Um eventuelle Mißverständnisse auszuschließen, scheint es uns sehr erwünscht, eine neue Bezeichnungsweise ($L\beta_2'$ und $L\beta_2''$) einzuführen.

Tabelle 2. Satelliten der $L\beta_2$.

	Wellenlängen			Differenzen in $\frac{\nu}{R}$			
	β_2	β_2'	β_2''	$\beta_2' - \beta_2$ (gem.)	$\beta_2'' - \beta_2$ (gem.)	$\beta_2' - \beta_2$ (ber.)	$\beta_2'' - \beta_2$ (ber.)
41 Nb . . .	5225,3	5160		2,18		1,77	2,44
42 Mo . . .	4909,2	4862,6	4847,7	1,76	2,32	1,87	2,50
44 Ru . . .	4361,9	4323,4	4309,0	1,90	2,57	2,08	2,75
45 Rh . . .	4122,1	4087,8	4076,6	1,85	2,45	2,17	2,86
46 Pd . . .	3900,7	3868,8	3857,4	1,90	2,59	2,27	2,96
47 Ag . . .	3693,8	3663,5	3653,6	2,04	2,70	2,53	3,28
48 Cd . . .	3506,4	3478,7	3470,7	2,08	2,68	2,59	3,33
49 In . . .	3331,2	3304,0	3295,9	2,25	2,93	2,64	3,39
50 Sn . . .	3167,9	3142,6	3134,7	2,31	3,03	2,69	3,42
51 Sb . . .	3016,6	2993,4	2985,8	2,34	3,12	2,74	3,49
68 Er . . .	1510,6	1501,4		3,70		3,7 — 5,4	
71 Cp . . .	1367,2	1359		4,0		3,9 — 5,7	
73 Ta . . .	1281,0	1273,8		4,20		4,5 — 7,4	
74 W . . .	1241,91	1235,4		3,87		4,5 — 7,4	
77 Ir . . .	1132,87	1126,7		4,43		4,7 — 7,9	
78 Pt . . .	1099,50	1092,8		5,10		4,8 — 8,0	
79 Au . . .	1067,75	1060,9		5,48		4,9 — 8,1	
82 Pb . . .	979,90	973,5		6,0		5,1 — 8,6	

In der Tabelle 2 sind die Wellenlängen dieser Linien und der Linie erster Art $L\beta_2$ mitgeteilt. Die Werte für $L\beta_2$ sind den Arbeiten von Coster entnommen. Auch für die Satelliten für die Elemente oberhalb Cd (48) habe ich seine Werte eingesetzt. Die Werte für die Elemente niedrigerer Ordnungszahl wurden von mir neu gemessen. Wo Messungen von Coster vorliegen, stimmen sie in der Regel innerhalb der Fehlergrenzen mit den meinigen überein. Wir identifizieren die $L\beta_2'$ und $L\beta_2''$ als Übergänge $(LM - MN)$. Diese Identifizierung wird von den in den letzten vier Spalten eingetragenen Zahlen gestützt. Bei der Berechnung der Frequenzdifferenz mit der Hauptlinie $L\beta_2$ (siehe § 3) wurde das eine Mal (bei $L\beta_2' - L\beta_2$) der Wert M_{V}, das andere Mal (bei $L\beta_2'' - L\beta_2$) derjenige für M_{III} verwendet.

Aus der Fig. 4 sieht man noch einmal in übersichtlicher Weise, wie weit die Übereinstimmung zwischen theoretischer Erwartung und Experiment geht. Eine vollständige Übereinstimmung konnte man natürlich kaum erwarten, einmal nicht im Hinblick auf die ziemlich großen Meßfehler, welche den Linien wegen ihres diffusen Aussehens anhaften,

zweitens nicht, weil die Rechnung nur imstande ist, die ungefähre Lage der Satelliten festzulegen. Daß sie etwas näher an der Hauptlinie liegen, als die Rechnung ergibt, konnte man von vornherein erwarten, da die Abschirmung der inneren Elektronen auf die äußeren (siehe § 3) immer kleiner als 1 ist.

Die Diskontinuität in der theoretischen Kurve der Fig. 4 hängt mit dem Knick in der M-Kurve zusammen, welche bei dem Element Ag (47) auftritt [1]). Da man aber in die Formel $(M_{Z+1} - M_Z) - (N_{Z+1} - N_Z)$ eigentlich den M_{Z+1}-Wert für ein Element, wo das neuhinzukommende

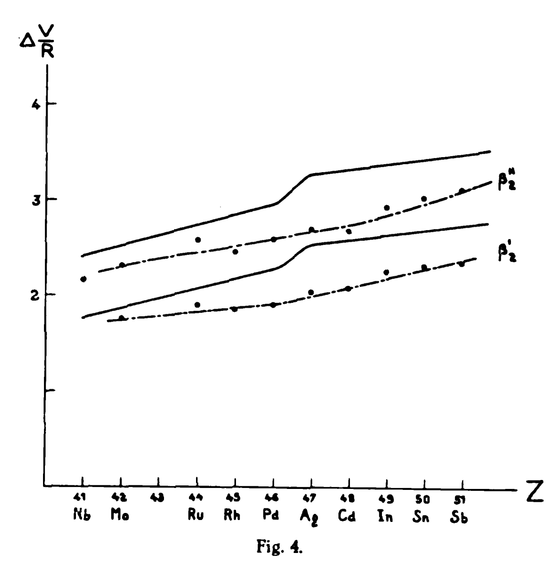


Fig. 4.

Die Frequenzdifferenzen $\left(\frac{\Delta\nu}{R}\right)$ der Satelliten $L\beta'_2$ und $L\beta''_2$ mit der Hauptlinie $L\beta_2$. Die gestrichelten Linien vereinigen die experimentell gefundenen Werte, die ausgezogenen Linien sind die theoretischen Kurven.

Elektron fehlt, einzusetzen hätte, sieht man leicht ein, daß diese Diskontinuität in Wirklichkeit nicht auftreten kann [2]).

Bei der Linie $L\gamma_1$ und der Linie $L\gamma_{2,3}$ sollte man ungefähr gleichartige Satelliten erwarten, wie bei den $L\beta_2$. Bei beiden ist nur eine sehr breite Linie gefunden worden (Fig. 5). Der Satellit $L\gamma'_1$ war schon früher von Coster [3]) für verschiedene Elemente gemessen worden, der

[1]) Siehe N. Bohr und D. Coster, ZS. f. Phys. **12**, 342, 1923.

[2]) Siehe auch Fußnote 2, S. 714.

[3]) D. Coster, Phil. Mag. **43**, 1070, 1922. Bei Coster wurde die Linie $L\gamma_7$ genannt. Für die Elemente In und Sn habe ich die Werte von Coster übernommen.

Tabelle 3. Satellit der $L\gamma_1$.

	Wellenlängen		Differenzen in $\frac{\nu}{R}$	
	γ_1	γ'_1	$\gamma'_1 - \gamma_1$ gem.	ber.
41 Nb	5024,1	4967	2,05	1,77 — 2,44
42 Mo	4711,1	4662	2,00	1,87 — 2,50
44 Ru	4172,8	4128	2,36	2,08 — 2,75
45 Rh	3935,7	3894	2,45	2,17 — 2,86
46 Pd	3716,4	3678	2,52	2,27 — 2,96
47 Ag	3514,8	3480	2,58	2,53 — 3,28
48 Cd	3328,0	3296	2,66	2,59 — 3,33
49 In	3155,3	3125	2,78	2,64 — 3,39
50 Sn	2994,9	2968	2,72	2,69 — 3,42

Tabelle 4. Satellit der $L\gamma_{2,3}$.

	Wellenlängen		Differenzen in $\frac{\nu}{R}$	
	$\gamma_{2,3}$	$\gamma'_{2,3}$	$\gamma'_{2,3} - \gamma_{2,3}$ gem.	ber
40 Zr	4940,0	4895	1,64	1,40 — 2,06
41 Nb	4646,0	4597	2,10	1,47 — 2,14
42 Mo	4368,9	4323	2,19	1,55 — 2,18
45 Rh	3681,5	3647	2,38	1,80 — 2,49
47 Ag	3299,8	3270	2,42	2,06 — 2,89

Satellit $L\gamma'_{2,3}$, der ziemlich schwach und sehr breit ist (die $L\gamma_{2,3}$ ist selbst schon eine sehr breite und diffuse Linie), war bisher noch nicht gefunden. In den Tabellen 3 und 4 und den Fig. 6 und 7 findet man

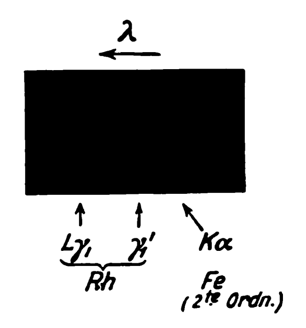


Fig. 5. Die Linie $L\gamma_1$ und ihr Satellit $L\gamma'$ des Rh (45).

Näheres über diese Linien. Auch hier ist die Übereinstimmung zwischen theoretischer Erwartung und Experiment wieder befriedigend.

Zum Schluß möchte ich Herrn Prof. D. Coster sehr danken für die große Hilfe, die er mir bei dieser Arbeit hat zuteil werden lassen.

Anhang.

Wir werden jetzt versuchen, einige der in § 2 erwähnten Resultate etwas genauer rechnerisch zu verfolgen. Obzwar das Prinzip sehr ein-

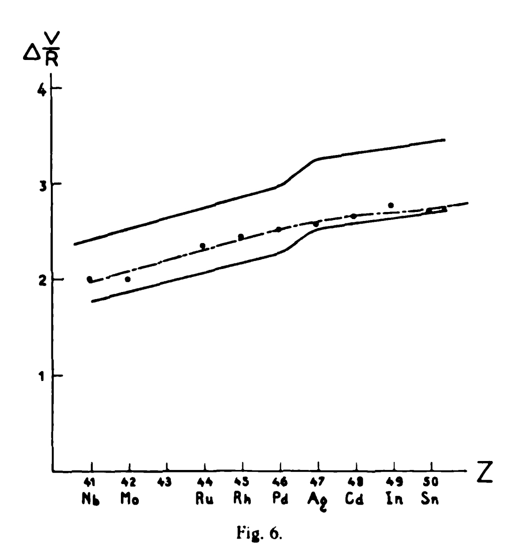


Fig. 6.

Die Frequenzdifferenz $\left(\frac{\Delta \nu}{R}\right)$ des Satelliten $L\gamma_1'$ mit der Hauptlinie $L\gamma_1$. Die gestrichelte Linie ist die experimentelle, die ausgezogenen Linien sind die theoretischen Kurven.

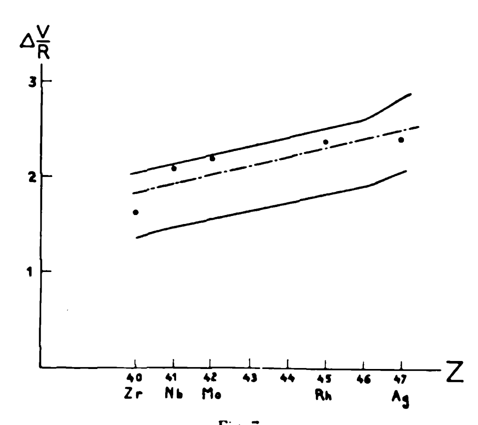


Fig. 7.

Die Frequenzdifferenz $\left(\frac{\Delta \nu}{R}\right)$ des Satelliten $L\gamma_{2,3}'$ mit der Hauptlinie $L\gamma_{2,3}$.

fach ist (alles stützt sich auf eine konsequente Benutzung der Thomsonschen Formel), werden die Formeln bei der näheren Ausarbeitung leider ziemlich verwickelt.

Die Größe $W_{KL}(T)$ (Formel 5) bedeutet, streng genommen, die Wahrscheinlichkeit dafür, daß ein Elektron, das mit der Energie T aus der K-Schale kommt, ein L-Elektron aus dem Atom entfernt.

Wir betrachten nun ein Kathodenstrahlelektron mit einer kinetischen Energie T, das jedenfalls die K-Schale ionisiert. Das Kathodenstrahlelektron behält dabei die Energie T', das K-Elektron verläßt das Atom mit der Energie $T - E_K - T'$ (E_K = Bindungsenergie des K-Elektrons). Die Wahrscheinlichkeit $n(T')$, daß das Kathodenstrahlelektron gerade die Energie T' behält, findet man aus der Thomsonschen Formel (1) als:

$$n(T') = \frac{E_K T}{(T - E_K)(T - T')^2}.$$

Sowohl das Kathodenstrahlelektron wie das ausgestoßene K-Elektron hat eine gewisse Wahrscheinlichkeit, auch die L-Schale zu ionisieren [1]. Für die Wahrscheinlichkeit, daß, wenn die K-Schale von einem Elektron der Energie T ionisiert wird, eine KL-Anregung statthat, finden wir nun:

$$U_{KL}(T) = \int_{E_L}^{T-E_K} n(T')\, W_{KL}(T')\, dT' + \int_0^{T-E_K-E_L} n(T')\, W_{KL}(T - E_K - T')\, dT' \;{}^{2)}.$$

Der erste Term des zweiten Gliedes bezieht sich auf die Ionisierung der L-Schale, veranlaßt durch das ursprüngliche Kathodenstrahlelektron, der zweite auf die Ionisierung durch das ausgestoßene K-Elektron.

Wir haben jetzt noch über die verschiedenen Anfangsenergien T des Kathodenstrahlelektrons zu integrieren. Wir nehmen an, daß die Kathodenstrahlelektronen mit derselben Energie T_0 an die Antikathode anprallen und beim Eindringen in die Antikathode auf der Strecke dx einen Energieverlust nach der Whiddingtonschen Formel erleiden, also

$$T\,dT = -C\,dx,$$

wo C eine Konstante ist.

---

[1]) Das Kathodenstrahlelektron durchquert die L-Schale zweimal. Bei dem ersten Durchgang hat es auch noch eine gewisse Wahrscheinlichkeit, die L-Schale zu ionisieren. Wegen seiner großen Geschwindigkeit ist diese Wahrscheinlichkeit aber sehr gering; sie wurde in den Rechnungen vernachlässigt.

[2]) In dieser und den folgenden Formeln haben wir der Einfachheit halber die Energie $(KL)_Z = K_Z + L_Z$ angesetzt (Formel 7, S. 714). Der dadurch verursachte Fehler hat bei der hier erzielten Genauigkeit gar keinen Einfluß auf das Resultat.



Wir finden jetzt:

$$\frac{\text{Anzahl der } KL\text{-Anregungen}}{\text{Anzahl der } K\text{-Anregungen}} = \frac{\int\limits_{E_K + E_L}^{T_0} U_{KL}(T)\,\frac{1}{T}\left(\frac{T}{E_K} - 1\right) dT}{\int\limits_{E_K}^{T_0} \frac{1}{T}\left(\frac{T}{E_K} - 1\right) dT}.$$

Bei einer numerischen Verwertung dieser Integrale finden wir für dies Verhältnis, wenn $T_0 = 3\,E_K$:

$$0{,}30 \left(\frac{Z - \alpha_L}{Z - \gamma_L}\right)^2 \frac{q_L}{(Z - \gamma_L)^2},$$

und wenn $T_0 = 5\,E_K$:

$$0{,}21 \left(\frac{Z - \alpha_L}{Z - \gamma_L}\right)^2 \frac{q_L}{(Z - \gamma_L)^2}.$$

Es ist leicht einzusehen, daß die relative Anzahl der KK-Anregungen sicher kleiner ist als

$$0{,}25 \left(\frac{Z - \alpha_K}{Z - \gamma_K}\right)^2 \frac{q_K}{(Z - \gamma_K)^2}.$$

Das Verhältnis $\dfrac{\text{Anzahl } KL\text{-Anregungen}}{\text{Anzahl } KK\text{-Anregungen}}$ liegt also bei den praktisch in Frage kommenden experimentellen Bedingungen nicht unter dem in Formel (6) angegebenen Wert:

$$8 \left(\frac{Z - \gamma_K}{Z - \gamma_L}\right)^2.$$

Wir werden jetzt noch versuchen, die relative Zahl der KL-Anregungen in Fluoreszenz abzuschätzen.

Wir haben heterogene Röntgenstrahlen, die Intensität für das Frequenzintervall ν, $\nu + d\nu$ sei:

$$J(\nu)\,d\nu.$$

Wenn die K-Schale ionisiert wird, wird die Energie $h\nu$ absorbiert. Das K-Elektron verläßt das Atom mit der Energie $h\nu - E_K$. Wir nehmen weiter noch an, daß die Intensität der K-Erregung proportional der in

einer dünnen Schicht absorbierten Energiemenge ist. Man findet also in dem Fluoreszenzspektrum:

$$\frac{\text{Anzahl } KL\text{-Anregungen}}{\text{Anzahl } K\text{-Anregungen}} = \frac{\int\limits_{\nu_K + \nu_L}^{\nu_{\max}} \frac{J(\nu)}{\nu^3} W_{KL}\, d\nu}{\int\limits_{\nu_K}^{\nu_{\max}} \frac{J(\nu)}{\nu^3}\, d\nu}.$$

Hierin ist ν_K bzw. ν_L die Frequenz der K- bzw. L-Absorptionskante.

Wenn wir annehmen, daß $J(\nu)$ konstant ist[1]), finden wir ziemlich unabhängig von $\nu_{\max}$, wenn nur $\nu_{\max} > 3\,\nu_K$:

$$\frac{\text{Anzahl } KL\text{-Anregungen}}{\text{Anzahl } K\text{-Anregungen}} = 0{,}12 \left(\frac{Z - \alpha_L}{Z - \gamma_L}\right)^2 \frac{q_K}{(Z - \gamma_L)^2}.$$

Wir bekommen nun das Verhältnis:

$$\frac{\text{relative Anzahl } KL\text{-Anregungen mit Kathodenstrahlen}}{\text{relative Anzahl } KL\text{-Anregungen in Fluoreszenz}} = \text{etwa 2 bis 3.}$$

Groningen, Natuurkundig Lab. d. Rijksuniversiteit.

---

[1]) Aus der Rechnung selbst folgt schon, daß, wenn $J(\nu)$ in der Umgebung ν_K konstant ist, ungefähr das hier mitgeteilte Resultat herauskommt.

Lebensdauern aus Resonanzerscheinungen.

Von E. Fues in Stuttgart.

Mit 1 Abbildung. (Eingegangen am 11. Mai 1927.)

Bei Atomen mit mehreren gleichen Elektronen sind Anregungszustände möglich, die energetisch gleichwertig sind mit Zuständen der betreffenden Ionen, so daß eine Wahrscheinlichkeit besteht, daß sie unter Elektronenemission spontan in diese übergehen. Dieser Übergangsprozeß läßt sich wellenmechanisch verfolgen und auf diese Weise eine Lebensdauer für den ersten Zustand und ein theoretischer Wert der oben genannten Wahrscheinlichkeit W_e gewinnen. Vergleicht man damit die Wahrscheinlichkeit W_q eines Übergangs zum nicht angeregten Zustand des Atoms unter Emission eines Lichtquants, so läßt sich das Verhältnis beider größenordnungsmäßig prüfen an den Augerschen Versuchen über Fluoreszenzausbeute absorbierter Röntgenstrahlen. Zum Schluß wird der Einfluß der spontanen Umwandlungswahrscheinlichkeit auf die Dispersion untersucht.

§ 1. Fragestellung. Die Schrödingersche Formulierung der Atommechanik erlaubt es, wie namentlich die Arbeiten von P. A. M. Dirac[1]) und M. Born[2]) gezeigt haben, auch das An- und Abklingen der Eigenschwingungen zu verfolgen, z. B. haben die genannten Verfasser die Änderungen der Eigenschwingungsamplituden unter der Wirkung äußerer Kräfte berechnet. Dagegen sind für eine ähnlich gebaute Theorie der (mit Ausstrahlung verbundenen) spontanen Änderungen erst Ansätze in Diracs neuesten Arbeiten enthalten. Aber in gewissen Fällen ist es möglich, ohne die zurzeit noch problematische Wechselwirkung der mechanischen Systeme mit dem elektromagnetischen Felde eine spontane Änderung der Schrödingerschwingungen zu berechnen. Man denke an die Resonanzerscheinungen, bei denen mehrere Eigenschwingungen getrennter Systeme durch eine Kopplung, oder mehrere zur gleichen ungestörten Frequenz gehörige Eigenschwingungen eines entarteten Systems durch eine Störung in solche Wechselwirkung treten, daß sie sich gegenseitig periodisch auf und ab schaukeln. Wie unten gezeigt werden soll, kann die Wechselwirkung solcher in Resonanz befindlicher Eigenschwingungen — wenigstens wenn ein Teil von ihnen dem kontinuierlichen Spektrum angehört — auch zum aperiodischen (exponentiellen) Abklingen einer Eigenschwingung $\Psi(q, t)$ führen. In diesem Falle läßt sich eine Halbwertszeit für sie definieren. Wenn man mit Born und Dirac die Deutung von $|\Psi|^2$ als Wahrscheinlichkeitsfunktion für die

---

1) Proc. Roy. Soc. **112**, 661, 1926.
2) ZS. f. Phys. **40**, 167, 1927.

Konfiguration q zugrunde legt, so folgt daraus eine Lebensdauer und eine spontane Übergangswahrscheinlichkeit der zur abklingenden Eigenschwingung zugeordneten Konfiguration. Das ist jedenfalls im Sinne der Quantenmechanik bei dem folgenden Resonanzproblem, auf das Herr W. Heisenberg den Verfasser aufmerksam gemacht hat[1]).

Ein Atom mit mehreren Elektronen wird im allgemeinen auch solcher Zustände fähig sein, die energetisch gleichwertig sind mit gewissen Zuständen seines Ions. Denkt man sich z. B. ein Heliumatom doppelt angeregt, so daß beide Elektronen sich auf zweiquantigen Bahnen befinden, so besteht die Möglichkeit, daß es ohne äußere Energiezufuhr übergeht in denjenigen Zustand, bei dem eines der Elektronen auf die 1 s-Bahn heruntergefallen, das andere mit überschüssiger Translationsenergie auf eine Hyperbelbahn geschleudert ist. Die Fig. 1 veranschaulicht dieses Verhältnis an einem Ausschnitt aus dem Termspektrum des auf verschwindende Wechselwirkung der Elektronen idealisierten Atoms. Wellenmechanisch stellt sich dasselbe so dar: Die den beiden Konfigurationen entsprechenden Schwingungszustände ($\Psi_{2s,\,2s}$ und $\Psi_{1s,\,\mathrm{hyp.}}$) stehen im wirklichen Heliumatom wegen der Wechselwirkung der Elektronen in Resonanz. Die Resonanzschwebung ist aber, weil das ausgeschleuderte Elektron nicht umkehrt, aperiodisch. Sie erlaubt, eine Wahrscheinlichkeit für den spontanen Zerfall der Konfiguration $2s$, $2s$ (in der Figur) zu berechnen, soweit dieser Zerfall ohne Lichtstrahlung, nur mit Elektronenemission verbunden, vor sich geht.

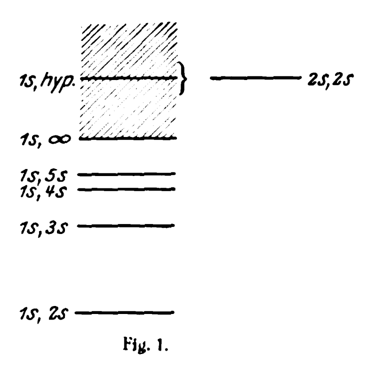


Fig. 1.

Ähnliche Prozesse wie der beschriebene können sehr häufig vorkommen. In fast allen Fällen, in denen die Anregung oder Ionisierung eines Atoms oder Moleküls sich auf „innere" Elektronen bezieht, wird die Energie, die bei der Wiederausfüllung der entstandenen Lücke gewonnen wird, hinreichen, um mindestens das am schwächsten gebundene Elektron ganz auszuschleudern. In allen solchen Fällen besteht auch eine gewisse Wahrscheinlichkeit W_e dafür, daß die Elektronenausschleuderung wirklich stattfindet, und diese Wahrscheinlichkeit tritt in

[1]) Dafür sowie für freundlichen Rat bei der Durchführung schuldet der Verfasser ihm wie auch Herrn Prof. N. Bohr vielen Dank.



Wettbewerb mit der Wahrscheinlichkeit W_q dafür, daß die gewonnene Energie zur Emission eines Lichtquants verwendet wird. Unter diesem Gesichtspunkt sind nach S. Rosseland[1]) die Experimente von P. Auger[2]) zu verstehen, der beobachtet hat, daß Edelgasatome, die durch einfallendes Röntgenlicht primär zur K-Strahlung angeregt waren (also ein K-Elektron verloren hatten), keineswegs immer K-Strahlung emittierten, sondern in vielen Fällen sekundäre Elektronen an deren Stelle. Diese Elektronen hatten eine solche Reichweite, wie sie dem oben beschriebenen Energieaustausch entsprach. Auger prägt daher den Begriff der „Fluoreszenzausbeute", die nichts anderes ist als das Verhältnis $W_q/(W_e + W_q)$. Weiter unten sollen die Augerschen Ergebnisse noch näher mit der Theorie verglichen werden. Der Gesichtspunkt von Rosseland und Auger wird vielleicht auch in der Deutung der radioaktiven Prozesse eine Rolle spielen.

Eine weitere Möglichkeit für das Auftreten dieses Resonanzphänomens könnte bei den doppelt angeregten Zuständen der Erdalkalien vorliegen. In diesen Fällen ist das zu zweitletzt gebundene Elektron schwach angeregt und vermag, wenn seine Anregungsenergie hinreicht, das leichtest gebundene auszuschleudern. Das ist in jeder Serie solcher Terme von einem gewissen Glied an immer der Fall. Man wird aber nicht erwarten dürfen, die dadurch gegebene Beschränkung der Lebensdauer in einer meßbaren Verbreiterung der Kombinationslinien dieser Zustände wiederzufinden. Denn wenn W_e einmal von solcher Größenordnung ist, daß eine Verbreiterung meßbar würde, so ist gleichzeitig die Intensität der Spektrallinie infolge des kleinen Wertes von $W_q/(W_e + W_q)$ sehr klein geworden. Es wäre also eher ein plötzlicher Abfall der Intensität in den Serien solcher Linien zu erwarten; auch das natürlich nur, wenn W_e einen hinreichend großen Wert hat. Russell und Saunders[3]) haben in ihrer sehr eingehenden Untersuchung des Calciumspektrums allerdings Kombinationen mit „negativen Termen" (d. h. Energiestufen, welche die Ionisationsenergie übersteigen) gefunden, doch äußern sie selbst ihre Verwunderung darüber und bemerken, daß dies ungewöhnlich sei.

In den folgenden Paragraphen wird an einem idealisierten, vereinfachten Beispiel ein aperiodischer Resonanzvorgang durchgerechnet, die zugehörige Wahrscheinlichkeit W_e ermittelt und mit Beobachtungen ver-

---

[1]) ZS. f. Phys. **14**, 173, 1923.
[2]) P. Auger, L'effet photoélectrique composé, Thèses. Paris 1926.
[3]) Astrophys. Journ. **61**, 38, 1925.

glichen, schließlich noch der Einfluß der Resonanz auf die Dispersion des Systems betrachtet.

Vorher seien aber noch einige Bemerkungen eingefügt über den quantenmechanischen Sinn solcher Rechnungen. Wir sprachen oben zuerst vorsichtig von der Lebensdauer einer „Konfiguration“, später — weniger vorsichtig — von „Zuständen“ wirklicher Atome, bei denen ein Elektron „auf der $1s$-Bahn“, ein zweites auf einer anderen Bahn sich befinde usf.; d. h. wir haben im zweiten Falle eine bestimmte Konfiguration als Anzeiger eines Zustandes gesetzt und dementsprechend auch Lebensdauer und spontane Übergangswahrscheinlichkeit dem betreffenden Zustand zugeordnet. Diese Ausdrucksweise bedarf einer besonderen Rechtfertigung aus folgendem Grunde: Die Quantenmechanik ist seither teils aus bewußter Idealisierung, teils weil die Quantenelektrodynamik noch fehlt, vorwiegend eine Theorie abgeschlossener Systeme; jedenfalls wurde der Begriff „stationärer Zustand“ immer auf sie angewandt und scharfen Energiestufen bzw. streng einfach periodischen Schwingungsvorgängen im q-Raum zugeordnet. Das sind die in Resonanz befindlichen Eigenschwingungen, von denen wir weiter oben gesprochen haben, nicht, denn sie sollen ja gerade veränderliche Amplituden haben, also mehrfach periodisch oder aperiodisch sein. Wie aus den Arbeiten über quantenmechanische Resonanz oder aus jedem Kopplungsproblem bekannt ist, können sie als Überlagerungen von einfach periodischen Schwingungen aufgefaßt werden, sie repräsentieren also — wenn man an der alten Bedeutung des Wortes Zustand festhält — alle jene Zustände gleichzeitig. Was abklingt bzw. der Resonanzschwebung unterliegt, ist dann diese Kombination stationärer Zustände; auf sie bezieht sich von diesem Standpunkt aus die Bestimmung der Lebensdauer und der spontanen Übergangswahrscheinlichkeit.

Es fragt sich aber, ob in dieser Beschränkung des Begriffes Zustand auf die rein periodischen Schwingungen abgeschlossener Systeme nicht eine Überspannung desselben liegt. Strenggenommen ist ja doch jedes endliche abgeschlossene System physikalisch unwirklich, und auch die „Atomzustände“ verdienen wegen der Kopplung mit dem elektromagnetischen Felde diesen Namen nur, wenn der Begriff erweitert und auf mehrfach periodische bzw. aperiodische Schwingungszustände von Teilsystemen ausgedehnt wird. Tut man das, so enthält die begrenzte Lebensdauer eines Zustandes keinen Widerspruch mehr in sich; gleichzeitig verliert aber die Definition der den Zustand charakterisierenden Frequenz an Schärfe. Tatsächlich werden in der Natur immer solche Zustände von

Teilsystemen festgestellt; jede Aussonderung links- und rechtsdrehender Moleküle, ja überhaupt jede Feststellung getrennter und individuell gebauter Einzelsysteme, seien sie Atome, Kristallsplitter oder Sonnensysteme, ist eine Beobachtung von „Zuständen“ in dem erweiterten Sinne. Die Unschärfe ihrer mathematischen Bestimmtheit entspricht genau der von W. Heisenberg in seiner Arbeit über den anschaulichen Inhalt der Quantenmechanik[1]) allgemein behaupteten Unschärfe der experimentellen Energiebestimmung, wenn zur Beobachtung nur die begrenzte Lebensdauer des Zustandes verfügbar ist.

§ 2. Berechnung der Resonanzschwebung. Um eine möglichst durchsichtige Form für die Berechnung der in § 1 besprochenen Resonanzerscheinung zu gewinnen, gehen wir von einem sehr vereinfachten Modell aus. Ein Atom besitze zwei Elektronen; da wir uns nicht mit der von Heisenberg[2]) ausführlich diskutierten Entartung infolge Gleichheit der Teilchen belasten wollen, nehmen wir sie als physikalisch unterscheidbar, übrigens unmagnetisch, an. Das erste besitze die Koordinaten x, das zweite X; beide Zeichen sollen Vertreter aller Freiheitsgrade des zugehörigen Elektrons sein. Als Ausgangspunkt der Störungsrechnung diene dasjenige mechanische System, bei welchem sie beide (in verschiedener Weise) durch einen Kern gebunden, unter sich aber ohne Wechselwirkung sind. Die Schrödingergleichung dieses Systems lautet

$$\Delta\Psi - aV\Psi - ib\frac{\partial\Psi}{\partial t} = 0; \qquad \left.\begin{aligned} a &= \frac{8\pi^2 m}{h^2},\\ b &= \frac{4\pi m}{h}. \end{aligned}\right\} \tag{1}$$

Dabei ist

$$\left.\begin{aligned} \Delta &= \Delta_x + \Delta_X,\\ V &= V_x(x) + V_X(X), \end{aligned}\right\} \tag{2}$$

so daß (1) durch den Ansatz

$$\Psi(xXt) = \varphi(xt)\,.\,\Phi(Xt) \tag{3}$$

zerfällt in

$$\Delta_x\varphi - aV_x\varphi - ib\frac{\partial\varphi}{\partial t} = 0, \tag{4}$$

mit der allgemeinen Lösung

$$\varphi = \sum_j a_j f_j(x)\, e^{i(\nu_j t + \gamma_j)} + \int_{\omega_0}^{\infty} a(\omega) f(\omega, x)\, e^{i[\omega t + \gamma(\omega)]}, \tag{5}$$

---

[1]) ZS. f. Phys., im Erscheinen.

[2]) W. Heisenberg, Mehrkörperproblem und Resonanz, ZS. f. Phys. **38**, 411, 1926; **40**, 501, 1927.

und in

$$\Delta_X \Phi - a V_X \Phi - i b \frac{\partial \Phi}{\partial t} = 0, \tag{6}$$

die durch

$$\Phi = \sum_J A_J F_J(X) e^{i(\Omega_J t + \Gamma_J)} + \int_{\Omega_0}^{\infty} A(\Omega) F(\Omega, X) e^{i[\Omega t + \Gamma(\Omega)]} \tag{7}$$

befriedigt wird.

Einem Zustand, wie der in Fig. 1 mit $2s, 2s$ bezeichnete, entspricht das alleinige Bestehen einer diskreten Eigenschwingung

$$\Psi_1 = c_1 f_j(x) F_J(X) e^{i[(\omega_j + \Omega_J)t + \gamma_1]}. \tag{8}$$

Dieselbe könnte als Lösung von (1) beliebig lange fortdauern, wenn nicht ein Kopplungspotential $\lambda\, U(xX)$ der beiden Elektronen miteinander die Resonanz mit den kontinuierlichen Schwingungen

$$\Psi_\Omega = c(\Omega) f_l(x) F(\Omega, X) e^{i[(\omega_l + \Omega)t + \gamma_\Omega)} \tag{9}$$

für alle Werte Ω herstellte, für welche die Gleichung

$$\Omega = \omega_j - \omega_l + \Omega_J = \Omega^*$$

genau oder nahe erfüllt ist. Hat man also nicht (1), sondern

$$\Delta \Psi - a V \Psi - i b \frac{\partial \Psi}{\partial t} = \lambda a U \Psi \tag{10}$$

zu lösen, so wird, selbst wenn man von stationären Störungen der Größenordnung λ absieht, nicht (8) allein, sondern nur eine Überlagerung von (8) mit einer kontinuierlichen Gruppe von Schwingungen (9) — sie alle mit veränderlichen Amplituden — bestehen können.

Die durch Resonanz mitangeregten Schwingungen (9). stellen, weil ein kontinuierlicher Bereich derselben, also in jedem Punkt eine durch ein Fourierintegral dargestellte Schwingung auftritt, tatsächlich einen aperiodischen Vorgang dar. Der physikalische Sinn ihres Mitschwingens ist ja auch, daß das erste Elektron „auf eine Bahn geringeren Energiewertes herunterfällt“, das zweite dabei auf eine hyperbelartige Bahn herausgeschleudert wird. Hieraus sowie aus der Gemeinsamkeit des Faktors $f_l(x)$ in allen Schwingungen (9) entnehmen wir, daß die Lösung von (10) sich in der Form darstellen läßt:

$$\Psi = \Psi_1 + \Psi_2,$$

wobei

$$\left.\begin{aligned} \Psi_2 &= f_l(x) e^{i(\omega_l t + \gamma_l)} \cdot \psi(Xt); \\ &= \varphi_l(xt)\, \psi(Xt). \end{aligned}\right\} \tag{11}$$

Dabei ist zu erwarten, daß die Funktion $\psi(X,t)$ [durch ein Fourierintegral über (9) hervorgehend] eine im X-Raum auslaufende Welle darstellt.

Die Gleichungen für die Resonanzwirkung der beiden Schwingungen Ψ_1 und Ψ_2 aufeinander gehen aus (10) hervor, wenn man aus der Entwicklung der rechten Seite $\lambda a U(\Psi_1 + \Psi_2)$ nach den Eigenfunktionen $f.F$ des Systems (1) nur diejenigen Glieder herausgreift, die einerseits auf Ψ_1, andererseits auf Ψ_2 nicht orthogonal sind. Der Ausdruck „orthogonal auf Ψ_2" bedarf dabei einer Anmerkung: Da Ψ_2 in Wirklichkeit aus einer kontinuierlichen Folge von Schwingungen (9) besteht, so werden alle diejenigen Entwicklungsglieder einen merklichen Einfluß auf Ψ_2 haben, die auch nur auf einer der Schwingungen (9) nicht orthogonal sind; am einfachsten nimmt man darüber hinausgehend alle, die im x-Raum auf $f_l(x)$ nicht orthogonal sind. Daß wir dagegen alle auf Ψ_1 und Ψ_2 orthogonalen Anteile der rechten Seite von (10) außer acht lassen, bedeutet lediglich eine Beschränkung der Betrachtung auf die „säkularen" Störungen des Schwingungsproblems. Man gewinnt für diese die Gleichungen

$$\varDelta \Psi_1 - a V \Psi_1 - i b \frac{\partial \Psi_1}{\partial t} = \lambda a (u_{11} + u_{12}) \Psi_1, \tag{12}$$

$$\varDelta \Psi_2 - a V \Psi_2 - i b \frac{\partial \Psi_2}{\partial t} = \lambda a (u_{21} + u_{22}) \cdot f_l(x) e^{i(\omega_l t + \gamma_l)} \tag{13}$$

mit folgenden Bedeutungen der Größen u_{ik}:

$$u_{11} = \iint U(xX) |f_j(x)|^2 |F_J(X)|^2 dx dX = \text{const},$$

$$u_{12}(t) = \iint U(xX) \Psi_2(Xt) \overline{f_j(x)} \overline{F_J(X)} dx dX \cdot \left\{c_1 e^{i[(\omega_j + \Omega_J)t + \gamma_1]}\right\}^{-1} {}^{1)},$$

$$u_{21}(Xt) = \int U(xX) f_j(x) \overline{f_l(x)} dx \,.\, F_J(X) c_1 e^{i(\Omega^* t + \gamma_1 - \gamma_l)}$$

$$\text{oder} \quad = u(X) F_J(X) c_1 e^{i(\Omega^* t + \gamma_1 - \gamma_l)}, \tag{13'}$$

wenn man $\int U(xX) f_j(x) \overline{f_l(x)} dx$ mit $u(X)$ bezeichnet; und schließlich

$$u_{22}(Xt) = \int U(xX) |f_l(x)|^2 dx \,.\, \psi(Xt) = u_0(X) \psi(Xt).$$

Wir betrachten zunächst Gleichung (13) und schreiben sie unter Berücksichtigung von (2) und (11) ausführlich

$$\psi(X,t) \left(\varDelta_x \varphi_l - a V_x \varphi_l - i b \frac{\partial \varphi_l}{\partial t}\right) + \varphi_l(xt) \left(\varDelta_X \psi - a V_X \psi - i b \frac{\partial \psi}{\partial t}\right)$$
$$= \lambda a \varphi_l(xt) [u(X) F_J(X) c_1 e^{i(\Omega^* t + \gamma_1 - \gamma_l)} + u_0(X) \psi].$$

---

[1]) $\overline{F}$ bedeutet die zu F konjugiert komplexe Funktion.

Der erste Posten verschwindet wegen (4); aus der übrigen Gleichung fällt φ_l heraus, und es bleibt folgende inhomogene Gleichung zur Bestimmung der auslaufenden Welle $\psi(Xt)$ übrig:

$$\Delta_X \psi - a\left[V_X - \lambda u_0(X)\right]\psi - i b \frac{\partial \psi}{\partial t}$$
$$= \lambda a u(X) F_J(X) \,.\, c_1(t) e^{i(\varrho^* t + \gamma_1 - \gamma_l)}. \tag{14}$$

Im nächsten Paragraphen wird die Bestimmung ψ ausführlich besprochen werden; hier genügt es, aus Gleichung (14) abzulesen, daß unter gewissen physikalisch plausiblen Annahmen ψ in der einfachen Form angesetzt werden kann: $\psi = \psi_0(X) c_1(t) e^{i(\varrho^* t + \gamma_1 - \gamma_l)}$. Hierzu ist notwendig, daß das von $-ib\dot{\psi}$ herrührende Glied $-ib\dot{c}_1\psi/c_1$ vernachlässigbar klein ist. Das ist es, wenn sowohl $\dot{c}_1$ als ψ je von der Ordnung λ ist. $\dot{c}_1$ wird sich später aus (13) als von dieser Größenordnung herausstellen; physikalisch bedeutet das, daß die Resonanzschwebung eine im Vergleich zu den ungestörten Eigenperioden der de-Broglie-Wellen kleine Halbwertszeit hat. ψ klein bedeutet, daß der Abtransport von Ladung durch die auslaufende Welle so rasch erfolgt, daß im wesentlichen Erregungsgebiet keine starke Anhäufung der Amplitude stattfindet. Man wird solche Lösungen von (14) mindestens dann erwarten, wenn der Überschuß an Translationsenergie, mit dem das zweite Elektron weggeschleudert wird, groß ist. Geht man mit diesen Annahmen über Ψ_2 und mit Berücksichtigung von (8) in Gleichung (12) ein, so ergibt sich, wenn man noch u_{12} folgendermaßen umschreibt:

$$u_{12} = \int \bar{u}(X)\,\psi_0(X)\,\overline{F_J(X)}\,dX = \text{const} = A + iB, \tag{15}$$

die Bestimmungsgleichung für $c_1(t)$:

$$-ib\dot{c}_1 = \lambda a(u_{11} + A + iB)c_1. \tag{16}$$

u_{12} wurde deshalb in der komplexen Form $A + iB$ geschrieben, weil es mit dem Charakter von Ψ_2 als auslaufender Welle notwendig zusammenhängt, daß $\psi_0(X)$ komplex ist (man denke an $\frac{e^{-ikr}}{r}$ als das ψ_0 einer gewöhnlichen, auslaufenden Kugelwelle). Aus (16) ergibt sich, wenn man noch die Werte (1) der Konstanten a und b berücksichtigt:

$$c_1 = e^{-2\pi\frac{\lambda B}{h}t + 2\pi i\frac{\lambda(u_{11} + A)}{h}t}. \tag{17}$$

Man sieht also, die Schwebung trägt tatsächlich aperiodischen Charakter, die Schwingung Ψ_1 sinkt in einer Zeit $T = \frac{h}{2\pi B}$ auf

*

$1/e$ ihres Anfangswertes exponentiell herab. Mit ihr übrigens auch Ψ_2, welches den Faktor c_1 gleichfalls enthält. Es soll noch bemerkt werden, daß wir bei unseren Annahmen über ψ_0 in den Größen A und B eigentlich schon einen Einfluß zweiter Ordnung berücksichtigt haben, so daß im periodischen Faktor von c_1 weitere Korrekturen folgerichtig zugefügt werden müßten, doch ist dieser Faktor ja ohne Interesse.

§ 3. Die auslaufende Welle. Es sei jetzt versucht, Gleichung (14) durch eine auslaufende Welle zu lösen. Zunächst geht man mit dem in § 2 begründeten Ansatz

$$\psi = \psi_0(X)\, c_1(t)\, e^{i(\Omega^* t + \gamma_1 - \gamma_l)} \tag{18}$$

in (14) ein und erhält unter Vernachlässigung des Gliedes mit $\dot{c}_1$ (sowie der ebenso kleinen, aber keine Schwierigkeit enthaltenden Potentialkorrektur λu_0)

$$\Delta_X \psi_0 - a V_X \psi_0 + b\,\Omega^* \psi_0 = \lambda a u(X) F_J(X). \tag{19}$$

Die Lösung dieser Gleichung kann durch eine Greensche Funktion $G(X, X_0)$ der Koordinaten X eines Integrationspunktes und X_0 eines festen Aufpunktes mit folgenden Eigenschaften dargestellt werden:

1. G sei überall endlich und stetig, mit Ausnahme des Aufpunktes $P = (X_0, Y_0, Z_0)$, in welchem sie sich verhalte wie $1/|\mathfrak{R} - \mathfrak{R}_0|$.

2. Sie genüge der zu (19) adjungierten Differentialgleichung

$$\Delta_X G - a V_X G + b\,\Omega^* G = 0. \tag{20}$$

3. Im Unendlichen (auf einer Kugel K_∞ mit Radius R um den Nullpunkt 0) verhalte sie sich so, daß für G und das mit ihrer Hilfe dargestellte Integral von (19):

$$\psi_0(X_0) = -\frac{\lambda a}{4\pi} \int G(X, X_0)\, u(X)\, F_J(X)\, dX, \tag{21}$$

die Bedingung erfüllt ist: Das Oberflächenintegral

$$\int_{K_\infty} \left(G \frac{\partial \psi_0}{\partial n} - \psi_0 \frac{\partial G}{\partial n} \right) d\sigma \tag{22}$$

soll verschwinden. Unter diesen Bedingungen kann Formel (21) in der bekannten Weise mit Hilfe des Greenschen Satzes abgeleitet werden.

Nun ist die aus (20) bestimmte Funktion nicht bekannt, sie kann aber für manche Potentiale V_X durch ein Näherungsverfahren, wie das von Born[1]) benutzte, bestimmt werden. Sieht man nämlich vorübergehend auch V_X als Störungspotential an, schreibt man also (20) unter

[1]) ZS. f. Phys. **38**, 803, 1926.

Einführung eines Entwicklungsparameters μ (den wir später wieder gleich Eins setzen)

$$\Delta_X G + k^2 G = \mu a V_X G, \quad k^2 = l \Omega^*,$$

so kann man, ausgehend von der bekannten Lösung G_0 des ungestörten Problems

$$\Delta_X G_0 + k^2 G_0 = 0,$$

G als eine Entwicklung nach Potenzen von μ darstellen:

$$G = G_0 + \mu G_1 + \mu^2 G_2 + \cdots, \tag{23}$$

und man erhält für die einzelnen Korrekturen G_ν die Bestimmungsgleichungen

$$\Delta_X G_\nu + k^2 G_\nu = a V_X G_{\nu-1}.$$

Übrigens wird durch die Zusätze G_ν zu G_0 die Quellstärke von G ganz wesentlich beeinflußt. Man kann sich das so vorstellen: Die ψ-Erregung pflanzt sich aus einem Quellpunkt P infolge der Inhomogenität des Mediums nicht ohne vielfache Brechung fort, mit der ähnlich wie in der Optik eine Reflexion verbunden ist. Die reflektierten ψ-Wellen treten in Interferenz mit der ursprünglich aus P hervorquellenden, die Quellstärke des ganzen Vorgangs hängt von der Art dieser Interferenz, also vom Ort des Quellpunkts ab.

Leider ist dies die einzige nennenswerte Bemerkung, die sich aus dem Annäherungsverfahren für G im Falle der wirklichen Atome, z. B. in dem Problem des § 1, herleiten läßt. Denn hier handelt es sich stets um Potentiale der Coulombkräfte, mit denen die beiden Elektronen gebunden sind, und für solche Funktionen V konvergiert der Ausdruck (23) nicht. Wir sind daher gezwungen, uns in der folgenden Rechnung auf

$$G_0 = \frac{e^{-ik|\Re - \Re_0|}}{|\Re - \Re_0|}$$

zu beschränken.

§ 4. Ausrechnung von Lebensdauern für zweifach angeregte heliumartige Atome. Größenordnungsmäßiger Vergleich mit den Versuchen von Auger. Mit $G = G_0$ gewinnt (21) die Gestalt

$$\psi_0(X_0) = -\frac{\lambda a}{4\pi}\int \frac{e^{-ik|\Re - \Re_0|}}{|\Re - \Re_0|}\, u(X) F_J(X)\, dX,$$

und die für das Abklingen der Schwingung Ψ_1 verantwortliche Größe B in (15) wird ($J\{\}$ bedeutet den Imaginärteil)

$$B = -\frac{\lambda a}{4\pi} J\left\{\iint \bar{u}(X)\overline{F_J}(X)\frac{e^{-ik|\Re - \Re_0|}}{|\Re - \Re_0|}\, u(X_0) F_J(X_0)\, dX\, dX_0\right\}, \tag{24}$$

wobei nach (13')

$$u(X) = \int U(xX) f_j(x) \overline{f_l(x)} dx. \tag{25}$$

Formel (24) stellt also ein vierfaches Integral über den dreidimensionalen Raum dar.

Wir gehen nun dazu über, sie auf den Fall wirklicher Atome mit zwei Elektronen anzuwenden. Das ist zunächst nur berechtigt bei Zuständen, für welche die tatsächliche Gleichheit, die Ununterscheidbarkeit der beiden Elektronen, keine Entartung hervorruft. Solch ein Zustand ist z. B. der Zustand $2s$, $2s$ bei Helium, solange man vom Magnetismus der Elektronen absieht. Dagegen ist eine Anwendung auf den Fall $2s$, $2p$ nur mit Vorbehalt möglich, weil strenggenommen die zugehörige Eigenschwingung auch in Resonanz steht mit der zu $2p$, $2s$ gehörigen, so daß eine kompliziertere Wechselwirkung der Eigenschwingungen zu betrachten wäre.

Die Funktionen f_j, f_l, F_J sind die wohlbekannten Eigenfunktionen der Wellenmechanik wasserstoffähnlicher Atome. Wir entnehmen sie als Funktionen der Polarkoordinaten r, ϑ, φ des ersten und R, Θ, Φ des zweiten Elektrons und für einen Kern der Ladung Ze der Heliumarbeit von Heisenberg[1]):

$$f_{nkm} = F_{nkm} = L_{nk}(r) Y_{km}(\vartheta) Z_m(\varphi) \text{ usf.} \tag{26}$$

$U(x, X)$ ist die Coulombsche Wechselwirkung der Elektronen, also gleich $+e^2/|\mathfrak{r} - \mathfrak{R}|$. Sie tritt in (24) zweimal als Faktor auf, daher geht der Faktor e^4 vor das Integral, so daß die in Formel (17) stehende Größe B/h insgesamt den Faktor $a \cdot e^4/4\pi h$ oder $2\pi^2 me^4/h^3$, also die Rydbergfrequenz, besitzt. Das verbleibende Integral ist, wie man sich leicht überzeugt, dimensionslos. Sein Wert stellt sich — das ist wohl der auffallendste Zug — als von Z unabhängig heraus; die Vervielfachung des Integranden durch die Faktoren $Z^{3/2}$ der Eigenfunktionen (26) wird nämlich gerade durch die Verkleinerung des Integrationsgebiets wettgemacht.

Eine kleine Bemerkung zur Ausführung der Integrale (25) und (24): Sie sind ohne Schwierigkeit exakt zu integrieren, wenn die Kugelfunktionen sämtlicher Eigenfunktionen sich auf eine Konstante reduzieren, d. h. wenn nur s-Bahnen beteiligt sind. Sind dagegen in Ψ_1 eigentliche Kugelfunktionen enthalten, so hat man den vom Coulombpotential herrührenden Faktor $1/|\mathfrak{r} - \mathfrak{R}|$ in (25) nach Kugelfunktionen zu entwickeln. Summiert man alsdann über alle möglichen „Orientierungen der Anfangs-

[1]) ZS. f. Phys. **39**, 499, 1927; Formel (8).

bahnen", d. h. über alle möglichen Werte der Indizes mM von (26), so werden wiederum alle Integrale ausführbar, wenn man wiederholt den Summensatz der Kugelfunktionen [1]) anwendet.

Nach Ausführung der Zahlenrechnung ergibt sich die Dämpfungskonstante $4\pi B/h$

für die Anfangszustände	$2s, 2s$	$2s, 2p$	$2p, 2s$
zu $4\pi \times$ Rydbergfrequenz mal .	0,001 26	0,001 44	0,001 78

Nach den Überlegungen des § 1 bezeichnen diese Werte zugleich die Übergangswahrscheinlichkeiten für spontane, strahlungslose Sprünge des ersten Elektrons auf die $1s$-Bahn unter Ausschleuderung des zweiten.

Es soll nun versucht werden, die gewonnenen Resultate zu einem größenordnungmäßigen Verständnis der Augerschen Versuche zu erweitern. Wir betrachten zu diesem Zwecke eine Schale von im ganzen acht auf irgendwelchen zweiquantigen Bahnen gebundenen Elektronen, denen wir die Koordinaten x_1, x_2 bis x_8 zuschreiben. Die den Elektronenbahnen zugeordneten Eigenfunktionen unterscheiden wir nur nach der Hauptquantenzahl als $\psi_1, \psi_2, \ldots \psi_{\text{hyp}}$. ψ_{hyp} ist der komplexe Raumfaktor der laufenden Welle, den wir früher [Formel (11)] einfach mit ψ bezeichnet haben. Mit der diskreten Gesamtschwingung

$$\Psi_1 = c_1 \psi_2(x_1)\psi_2(x_2) \ldots \psi_2(x_7)\psi_2(x_8)\, e^{i\Sigma\omega t}$$

sind wegen der $7.8/2$ Coulombpotentiale zwischen den Elektronen die 7.8 laufenden Wellen in Resonanz, die man erhält, wenn erstens jedes der acht Elektronen einmal das fallende und zweitens jedes der übrigen dabei einmal das ausgeschleuderte ist. Ihr Raumfaktor hat stets die Form

$$\psi_1(x_j)\psi_{\text{hyp}}(x_k)\psi_2(x_r) \ldots \psi_2(x_s)$$

mit beliebigen Permutationen der Elektronennummern $j, k, r \ldots s$.

Für jede der laufenden Wellen gilt eine Gleichung von genau dem Typus (13), wenn man die kleinen unwesentlichen Glieder u_{22} wegläßt. Man sieht nämlich, daß nur ein einziges der 28 Störungspotentiale zur Wirkung kommt und ein Glied wie dasjenige mit u_{21} liefert. In der Bestimmungsgleichung für Ψ_1 aber [entsprechend (12)] ergeben sich 56 Glieder wie dasjenige mit u_{12}, und von genau demselben Bau. Der Schluß scheint also berechtigt, daß die früher gefundene spontane Übergangswahrscheinlichkeit größenordnungsmäßig mit dem Faktor 56 zu multiplizieren ist. Dann ist nach den angegebenen Zahlen, von denen

[1]) Vgl. A. Unsöld, Ann. d. Phys. **82**, 355, 1927.



wir als Mittel verwenden $4\pi B/h = 4\pi Ry \,.\, 0{,}0015$, die Gesamtwahrscheinlichkeit für den Sprung eines L-Elektrons in die K-Schale unter Elektronenemission

$$W_e \sim 4\pi Ry \,.\, 8 \,.\, 10^{-2}. \tag{27}$$

Andererseits kann man die Wahrscheinlichkeit eines Sprunges unter Emission der K_α-Linie zu ungefähr der sechsfachen Einsteinschen Übergangswahrscheinlichkeit von $2p$ auf $1s$ im wasserstoffähnlichen Feld veranschlagen (nicht der achtfachen, weil der Sprung $2s \rightarrow 1s$ unter Ausstrahlung nicht vorkommt). Das wäre wenigstens in Übereinstimmung damit, daß nach den Heisenbergschen Rechnungen bei Helium die Wahrscheinlichkeit einer Absorption aus dem Grundzustand z. B. in die Zustände mP, mp in erster Näherung zusammen doppelt so groß ist als bei Wasserstoff der Sprung $1s \rightarrow mp$. Man kann also überschlagsmäßig setzen:

$$W_q = 6\, A_1^2,$$

und dieser Wert ist nach den Rechnungen von Born und Dirac aus den Matrixelementen zu bestimmen zu

$$A_1^2 = 8\pi h \left(\frac{\nu_{21}}{c}\right)^3 \cdot \frac{4\pi^3}{3h^2} \{|x_{21}|^2 + |y_{21}|^2 + |z_{21}|^2\} \sim (Z-s)^4 \tag{28}$$

(s ist entsprechend der Darstellung der K-Linie zu $s = 1$ angenommen). Es ergibt sich also ein wenn auch ziemlich roher theoretischer Wert für das Verhältnis W_e/W_q, dem wir in der untenstehenden Tabelle den von Auger beobachteten gegenüberstellen:

Element	Argon	Krypton	Xenon
W_e/W_q berechnet	20,8	1,16	0,216
W_e/W_q beobachtet . . .	13	1	0,4

Die Übereinstimmung ist größenordnungsmäßig gut, jedoch ist die Abhängigkeit von der Ordnungszahl nicht ganz getroffen.

§ 5. Der Einfluß der wellenmechanischen Resonanz auf die Dispersion. Wir untersuchen noch die Wirkung einer einfallenden Lichtwelle auf ein Atom, das sich in einem solchen, in den vorigen Abschnitten untersuchten, kurzlebigen Zustand befindet. Wir führen also außer dem Wechselwirkungspotential der beiden Elektronen $\lambda U(xX)$ gleichzeitig den Einfluß einer Lichtwelle mit periodischem, elektro-



magnetischem Vektorpotential $\mu \mathfrak{A} = \mu [\mathfrak{A}_0(x) + \mathfrak{A}_0(X)] (e^{i\omega t} + e^{-i\omega t})$ am Ort des Atoms ein[1]). Demgemäß ersetzen wir Gleichung (10) durch

$$\Delta \Psi - a V \Psi - i b \dot{\Psi} = \lambda a U \Psi + \mu a' (\mathfrak{A}, \operatorname{grad} \Psi). \qquad (29)$$

(a' ist gleich $\frac{4\pi i e}{hc}$; μ ein Entwicklungsparameter wie λ, der nur als Anzeiger der Größenordnung dient. Dabei sind übrigens wegen der Kleinheit der von der Lichtwelle mitgeführten Felder gegenüber den statischen Kopplungen im Atom die Glieder mit μ^n wesentlich kleiner als die mit gleich großen Potenzen von λ.)

In dem zweiten Störungsglied in (29) ziehen wir nur den mit λ^0 proportionalen Anteil $\Psi = \Psi_1 = c_1 f_j F_J e^{i[(\omega_j + \Omega_J)t + \gamma_1]}$ in Betracht und entwickeln dasselbe wie immer nach den Eigenfunktionen $f_k F_L$; auf diese Weise ergeben sich rechts die Glieder

$$\mu c_1(t) e^{i[(\omega_j + \Omega_J \pm \omega)t + \gamma_1]} \cdot \sum_k \sum_L a_{kL} f_k F_L. \qquad (30)$$

Die Größen a_{kL} sind konstante Entwicklungskoeffizienten, denn die ganze Zeitabhängigkeit des Störungsglieds — von $\mathfrak{A}$ den Faktor $e^{+i\omega t}$ bzw. $e^{-i\omega t}$, von grad Ψ den Faktor $c_1(t) e^{i[(\omega_j + \Omega_J)t + \gamma_1]}$ — haben wir explizit angegeben. Ausführlich geschrieben wären zu den diskreten Summen in (30) noch Fourierintegrale zuzufügen, wir begreifen sie hier in die Summen ein. Kürzt man den Zeitfaktor ab, indem man einerseits c_1 nach (17) durch die zugehörige Exponentialfunktion ersetzt, andererseits $\omega_j + \Omega_J + \frac{2\pi\lambda(\mu_{11} + A)}{h}$ in ω_{jJ}, $\frac{2\pi\lambda B}{h}$ in b' zusammenfaßt, so schreibt sich die Summe (30)

$$\mu e^{i[(\omega_{jJ} + ib' \pm \omega)t + \gamma_1]} \sum_k \sum_L a_{kL} f_k F_L.$$

Wie Schrödinger schon gezeigt hat, besteht der Einfluß dieser Störungsglieder auf den Schwingungsvorgang in dem Auftreten einer Zusatzschwingung $w_+(xXt) + w_-(xXt)$, welche dieselbe Zeitabhängigkeit wie (30) und eine Schwingungsform besitzt, die wir wiederum nach Eigenfunktionen entwickelt denken können. Wir schreiben daher

$$w_\pm = e^{i[(\omega_{jJ} + ib' \pm \omega)t + \gamma_1]} \sum_k \sum_L A^\pm_{kL} f_k F_L. \qquad (31)$$

[1]) Vgl. die erste Behandlung der Dispersion bei E. Schrödinger, Ann. d. Phys. **81**, 109, 1926; wir übernehmen die unter anderen von O. Klein, ZS. f. Phys. **41**, 407, 1927, angegebene Formulierung. Der Vektor $\mathfrak{A}$ hat hier im (x, X)-Raum sechs Komponenten, weil die Einwirkung der Lichtwelle auf beide Elektronen in Frage kommt.



Gehen wir damit in (29) ein und suchen mit den Zusatzgliedern links die von der Lichtwelle herrührenden Störungsglieder rechts auszugleichen. Dann ergibt sich einzeln:

$$A_{kL}^{\pm}[\varDelta f_k F_L - a V f_k F_L + b(\omega_{jJ} + i b' \pm \omega) f_k F_L] = \mu a_{kL} f_k F_L.$$

Zieht man davon ab die wegen (1) bestehenden Gleichungen

$$A_{kL}^{\pm}[\varDelta f_k F_L - a V f_k F_L + b\,\omega_{kL} f_k F_L] = 0, \quad \omega_{kL} = \omega_k + \Omega_L,$$

so ergibt sich

$$A_{kL}^{\pm} = \frac{\mu}{b} \frac{a_{kL}}{(\omega_{jJ} - \omega_{kL}) \pm \omega + i b'}. \tag{32}$$

Infolge der Dämpfung der Schwingung Ψ_1 treten also nicht nur, wie schon in (31) enthalten ist, gedämpfte Streuwellen auf, sondern diese haben auch ähnlich wie in der klassischen Theorie eine durch die komplexe Amplitude (32) angedeutete Phasenverschiebung gegen das einfallende Licht.

Zur Vermeidung einer Resonanzkatastrophe wären die imaginären Dämpfungsglieder im Resonanznenner, wie Schrödinger betont hat, nicht nötig. Eine solche kann wegen seines Erhaltungssatzes für $\int |\Psi|^2 d\tau$ niemals eintreten. Vielmehr kommt man leicht zu dem (praktisch unwichtigen) Resultat, daß bei Einfall von genügend intensiven und monochromatischen Lichtwellen einer Resonanzfrequenz die beiden beteiligten Materie-Eigenschwingungen periodisch an- und abklingen, so daß abwechselnd die eine und die andere den Vorrang erhält. In der statistischen Deutung der Theorie entspricht dem ein durch große monochromatische Strahlungsdichte ermöglichtes Gleichgewicht zwischen Atomen, die sich auf beide Zustände in gleicher Zahl verteilen.

Die vorliegende Arbeit wurde durch ein Stipendium des International Education Board wesentlich gefördert, der dem Verfasser eine Arbeitszeit in dem Bohrschen Institut in Kopenhagen ermöglicht hat und dem dafür auch an dieser Stelle vielmals gedankt sei.

Kopenhagen, Institut for teoretisk Fysik, Januar bis April 1927.

Zur Frage nach dem Gleiten in Kristalliten beim Walzen.

Von S. **Konobejewski** in Moskau.

Mit 7 Abbildungen. (Eingegangen am 4. Mai 1927.)

Durch Auswertung von Röntgenogrammen der Al-Walzbleche ist festgestellt, daß abhängig vom Bearbeitungsgrade zwei Texturen bestehen können. Die erste von ihnen entsteht infolge des Gleiten in Kristallen längs der Rhombendodekaederfläche, die zweite längs der Würfelfläche. Weiter ist angezeigt, daß das Gleiten längs der Ebene (110) zur Achse 211 führen muß.

Zur Untersuchung der Erscheinung des Gleitens in metallischen Kristallen bei einem beträchtlichen Deformationsgrade kann nur die endgültige Anordnung der kristallinischen Elemente dienen, soweit diese aus Röntgenogrammen der bearbeiteten (durch Walzen, Dehnen usw.) Metalle ermittelt wird.

Jedoch stimmen die Resultate der verschiedenen Autoren, welche sich mit der Anordnung der kristallinischen Elemente beschäftigten, z. B. für Walzbleche nicht überein.

Dies berechtigt anzunehmen, daß die Eigentümlichkeiten einer solchen Anordnung von den Bedingungen der Bearbeitung abhängen. Wenn dem so ist, so dürfte man es für möglich halten, das Gleiten in Kristalliten in seinen verschiedenen Phasen beobachten zu können und sich eine Kenntnis von dem Mechanismus dieses Gleitens experimentell zu verschaffen.

Die vorliegende Arbeit stützt sich teilweise auf in der Literatur schon vorhandene Angaben über die Anordnung der kristallinischen Elemente im gewalzten Aluminium, teilweise auch auf einige neue von mir für dies Metall erhaltene Resultate. Von den älteren Abeiten sind die Veröffentlichungen von Mark und Weissenberg[1]) und von Uspenski und Konobejewski[2]) zu erwähnen. Diese Autoren haben gefunden, daß in Al-Walzblechen sich in die Walzrichtung die Achse 211, und parallel zur Oberfläche die Fläche des rhombischen Dodekaeders (110) einstellen. Wever[3]) und Owen und Preston[4]) fanden, daß in der Walzrichtung sich die große Würfeldiagonale 111 einstellt[5]).

[1]) ZS. f. Phys. **14**, 328, 1923.

[2]) Ebenda **16**, 215, 1923.

[3]) Ebenda **28**, 69, 1924.

[4]) Proc. Phys. Soc. London **38**, 132, 1926.

[5]) In neuerer Zeit erschien die Arbeit von v. Göler und Sachs (ZS. f. Phys. **41**, 873—888, 1927), welche in Al-Walzblechen eine 335-Richtung in der Nähe der Walzrichtung und eine (135)-Ebene etwa parallel zur Walzebene annehmen.



In der vorliegenden Arbeit wurden die Röntgenogramme von Al-Walzblechen nach der früher beschriebenen[1]) Methode erhalten, indem das Blech entweder senkrecht zum Strahlenbündel gestellt wurde, oder häufiger mittels „Reflexion“ des Strahlenbündels an der Kante des unter einem kleinen Winkel zusammengeklappten Bleches. (Fig. 2 bis 5. Die Walzrichtung ist der Kante parallel.)

Es wurde vor allem festgestellt, daß je nach dem Bearbeitungsgrade des Metalls zwei sich voneinander scharf unterscheidende Röntgenogramme zu beobachten sind, welche auf das Vorhandensein von zwei Texturen, die wir weiter als „Textur I“ und „Textur II“ bezeichnen wollen, hinweisen.

Textur I. Bei verhältnismäßig schwachem Walzen, also bis die Dicke des Objektes nicht weniger als 0,08 bis 0,1 mm beträgt (die Ausgangsdicke des Bleches war 1,0 mm), befindet sich die Texturachse, die in dem Röntgenogramm aus den Lagen seiner Maxima bestimmt wird, in der Ebene des rhombischen Dodekaeders (diese Ebene selbst ist der Oberfläche des Bleches parallel) zwischen den Richtungen 111 und 211, näher zur letzteren (Fig. 1), mit welcher sie in Sonderfällen zusammenfallen kann.

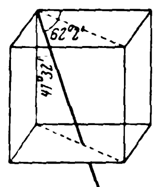


Fig. 1.

Die Genauigkeit, mit welcher die Richtung der Achse bestimmt werden kann, beträgt ungefähr 1 bis 2^0, wie man aus der folgenden Tabelle 1 ersehen kann, wo die berechneten Winkel zwischen den verschiedenen Flächennormalen und der Richtung der Texturachse (unter der Annahme, daß der Winkel zwischen dieser Achse und 211 gleich $6^0\,5'$ ist) mit den entsprechenden Werten, welche aus einem der von mir erhaltenen Röntgenogramme [illegible] wurden, zusammengestellt sind.

Tabelle 1.

Indizes h'_1, h'_2, h'_3	Z	X	Q	γ	γ(be[illegible]
111	4	8,35	1,013 13	64^0 22′	[illegible]
111	9,2	1,3	1,070 3	13 12	[illegible]
200	5	9,4	1,021 1	61 [illegible]	[illegible]
220	13,5	7,75	1,152 1	[illegible]	[illegible]
311	9	15,25	1,072 36	[illegible]	[illegible]
311	14,75	10,75	1,185 0[illegible]	[illegible]	[illegible]
222	8	17	1,053[illegible]	[illegible]	[illegible]
400	10,5	19,25	1,0[illegible]	[illegible]	[illegible]

[1]) ZS. f. Phys. 39, 4[illegible]

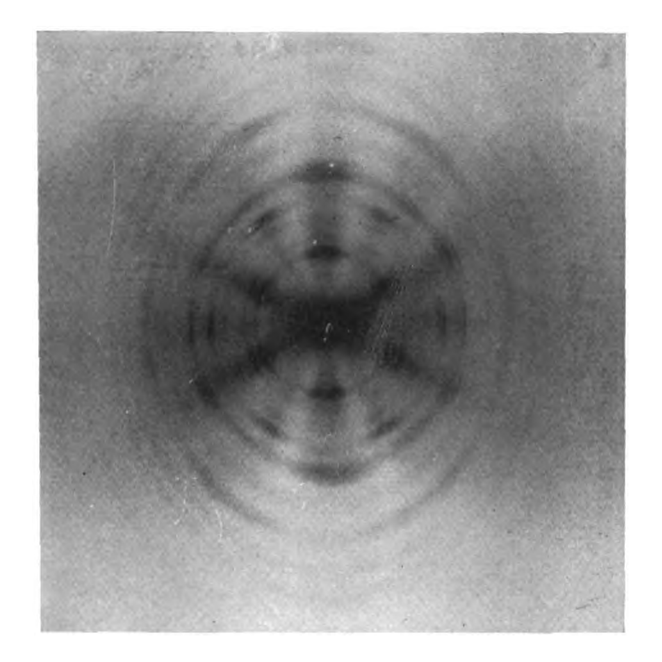


Fig 2.

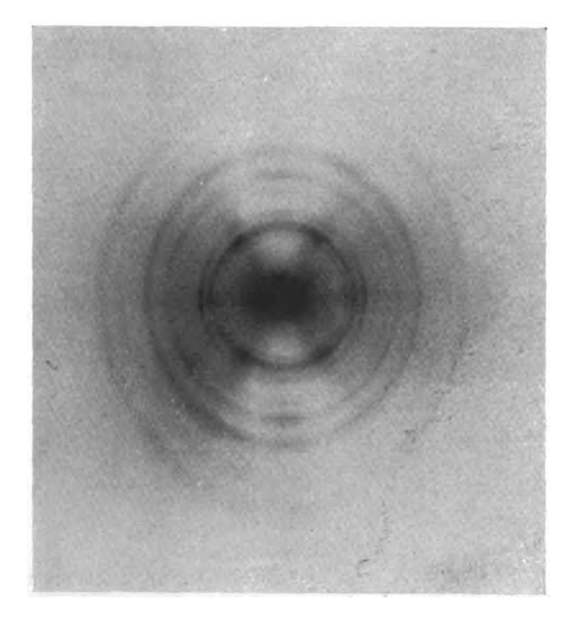


Fig. 3.

Die gute Übereinstimmung zwischen den berechneten und den beobachteten Werten spricht dafür, daß die Richtung der Texturachse sich wahrscheinlich wenig von der oben angenommenen ($A = B = 62^0 2'$, $C = 41^0 32'$) unterscheidet[1]).

Es muß erwähnt werden, daß solch eine Richtung der Texturachse in Al-Walzblechen nicht als vollkommen unveränderlich und von verschiedenen Bedingungen als unabhängig betrachtet werden darf. In allen untersuchten Proben, bei welchen das Walzen nicht allzu weit getrieben wurde (vgl. weiter unten), entsprach aber die Richtung der Texturachse ungefähr der oben gefundenen.

Textur II. In dem Falle, wo das Walzen zu einer Blechdicke von einigen hundertstel Millimetern (0,06 bis 0,04 mm) führte, zeigt das zu beobachtende Röntgenogramm einen ganz anderen Typus (Fig. 3). Auf Grund der Gleichung (6) der früheren Arbeit[2]) ist es in diesem Falle leicht, die Frage nach der Richtung der Achse zu entscheiden.

Tabelle 2.

$\Sigma h h'$	z mm	Σh^2
2	8	1,938
4	16,75	2,053
	Mittelwert:	1,995

Es folgt also, daß die Texturachse die Indizes 110 hat. Man kann sich auch überzeugen, daß die Ebene (100) des Würfels parallel zur Oberfläche des Bleches liegt.

Zwischen den Texturen I und II kann man keine Zwischenstufe beobachten: die eine Textur geht nicht in die andere über. In einigen Fällen kann man jedoch in einem Walzblech die Anwesenheit beider Texturen beobachten. Eine von diesen Kombinationen weist das Röntgenogramm der Fig. 4 auf. (Die Dicke des Objektes war gleich 0,06 mm.)

Die Verteilung der beiden Texturen längs der Blechdicke ist, wie es scheint, nicht ganz gleichförmig.

In einem Falle wurden drei zusammengelegte Bleche gewalzt und dann Röntgenogramme zweier von ihnen aufgenommen (eines von einem äußeren und eines von dem inneren Bleche).

---

[1]) Was mit der von v. Göler und Sachs (l. c.) gefundenen Richtung für diese Achse 335 sehr gut übereinstimmt.

[2]) ZS. f. Phys. **39**, 415, 1926.

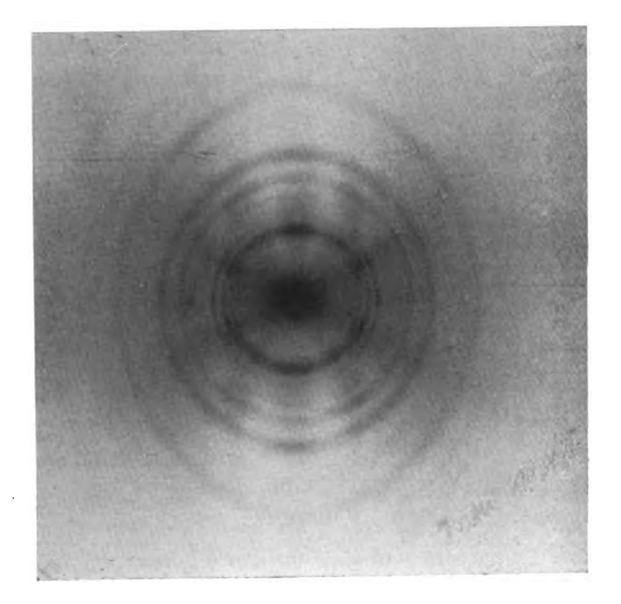
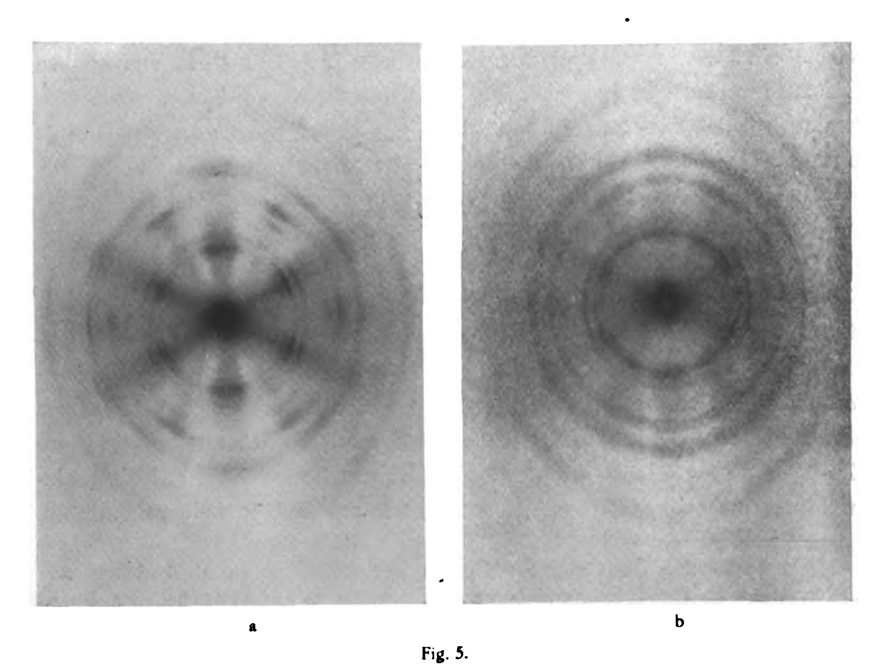


Fig. 4.



a b

Fig. 5.



In dem äußeren Bleche (Fig. 5, links) kann man nur das Vorhandensein der Textur I beobachten, in dem inneren (rechts) sind dagegen die beiden Texturen I und II deutlich zu unterscheiden.

Wir wollen nun zur Frage nach der Ursache der Kristallitenorientierung übergehen. Der Walzprozeß führt erstens zur Dehnung der Probe, zweitens zur Glättung ihrer Oberfläche. Der zweite Faktor muß zur Folge haben, daß eine von den Gleitebenen sich parallel zur Blechoberfläche lagern wird. Dadurch wird die Tatsache erklärt, daß bei einer beliebigen beobachteten Orientierung der Texturachse die letztere immer in der Ebene liegt, welche durch einen kleinen Wert der Indizes charakterisiert wird, und sich parallel der Oberfläche anordnet. Diese Fläche muß man eben, wie es scheint, als Gleitebene betrachten.

Es wird also im Falle der Textur I die Ebene des rhombischen Dodekaeders, im Falle der Textur II die Würfelebene als Gleitebene zu betrachten sein. Die Abhängigkeit des Gleitens längs der einen oder anderen Ebene von dem Grade des Walzens spricht, wie es scheint, dafür, daß in den Kristalliten des Aluminiums das Gleiten am Anfang leichter und ungezwungener längs der Ebenen (110) vorgeht und nur, wenn alle Möglichkeiten des Gleitens längs dieser Ebenen „erschöpft“ sind, ein Gleiten längs der Würfelebene (100) eintritt[1]).

Eine Erklärung der Tatsache, daß die Orientierungachse in der Gleitebene eine bestimmte Richtung hat, welche aber mit Hilfe von kleinen kristallographischen Indizes nicht ausgedrückt werden kann, muß man wahrscheinlich darin suchen, daß die Orientierung, welche die elementaren Kriställchen beim Walzen annehmen, eine solche sein muß, daß der Bedingung der maximalen Dehnung des deformierten Kristalls in der Walzrichtung genügt wird.

Wenn im Kristall nur eine Ebene vorhanden ist, längs welcher das Gleiten stattfinden kann, so wird die Bedingung der günstigsten Orientierung bei jeder Einstellung dieser Ebene parallel der Oberfläche erfüllt.

Als Beispiel von Kristallen mit einer einzigen Gleitebene können die hexogonalen Zn-Kristalle dienen, bei denen das Gleiten längs der Prismenbasis vor sich geht. Daraus folgt, daß die Röntgenogramme der Zn-Walzbleche keine Orientierung der Kristallite in bezug auf die Walzrichtung aufweisen dürfen. In der Tat konnte ich in keinem Falle ein

[1]) Solch eine Änderung der Indizes der Gleitebene in Abhängigkeit vom Deformationsgrade wurde kürzlich von Tammann und Meyer bei der Untersuchung der Anfangsstadien des Gleitens in Cu-Kristalliten (ZS. f. Metallkde. **8**, 82, 1927) beobachtet.



charakteristisches Bild von Walztextur für Zn erhalten. Das Röntgenogramm erlaubte nur gleichmäßige geschwärzte Debyesche Ringe zu beobachten. Dies bestätigt die ausgesprochene Anschauung über die Ursache der Einstellung der kristallinischen Elemente längs der Walzrichtung.

Wenn im Gegenteil als Gleitebenen mehrere Flächen dienen können, welche zu einer bestimmten kristallographischen „Familie" (z. B. die sechs Flächen {110}) gehören, so werden bei der Einstellung einer von diesen Flächen parallel zur Oberfläche die anderen an der bestimmten Orientierung dieser Fläche teilnehmen (denn längs dieser Ebenen können Gleitungen stattfinden), und die Bedingung der günstigsten (für das

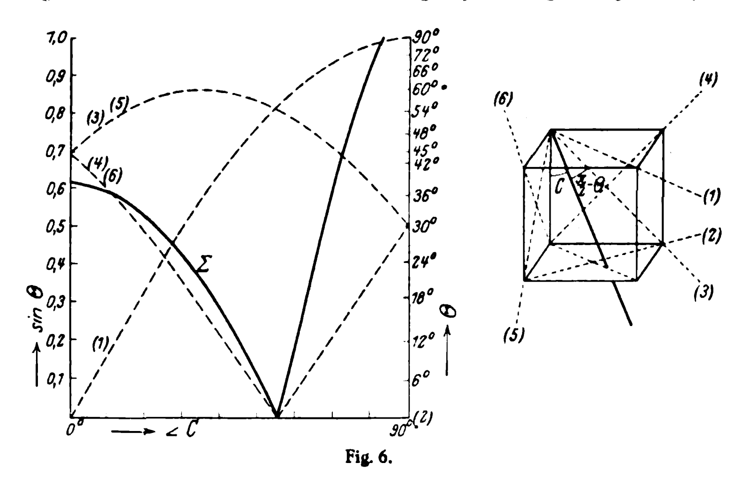


Fig. 6.

Maximum der Dehnung) Lage der Kristallite führt im allgemeinen dazu, daß die übrigen Flächen der Familie mit der Richtung der ausdehnenden Kraft die kleinsten Winkel bilden. Wenn man als notwendige Bedingung die zur Walzrichtung parallele Orientierung einer der Gleitebenen annimmt, so kann man verfolgen, wie die Winkel, welche die übrigen Flächen derselben Familie bilden, sich in Abhängigkeit von dieser oder jener Lage der Achse in der Gleitebene ändern.

Wir wollen den Fall betrachten, daß das Gleiten längs der Ebenen der Familie {110} stattfindet (Fig. 6).

Die Fläche $1\bar{1}0$ bleibt dauernd der Texturachse parallel, die wir in dieser Ebene von der Lage $< C = 0^0$ bis zur Lage $< C = 90^0$ verschieben wollen. Die übrigen Flächen der Familie {110} werden mit der Achse die Winkel $\theta = \frac{\pi}{2} - \gamma$ bilden, deren Sinus mit Hilfe von $< C$ ausgedrückt werden können, wie es aus der Tabelle 3 erhellt.

Tabelle 3.

$h'_1 h'_2 h'_3$	110 (1)	$1\bar{1}0$ (2)	101 (3)	$10\bar{1}$ (4)	011 (5)	$01\bar{1}$ (6)
$\sin\theta =$	$\cos C$	0	$\frac{\sin C + \sqrt{2}\cos C}{2}$	$\frac{\sin C - \sqrt{2}\cos C}{2}$	$\frac{\sin C + \sqrt{2}\cos C}{2}$	$\frac{\sin C - \sqrt{2}\cos C}{2}$

Bei der Änderung des Winkels C von 0 bis 90° durchlaufen die $\sin\theta$ der Flächen der Familie $\{110\}$ verschiedene Werte, die durch die Fig. 6 illustriert sind; man ersieht aus der Figur, daß $\sum \sin\theta$ das Minimum für $\sphericalangle C = 54^0 44'$ erreicht.

Wesentlich ist, daß für zwei Flächen der Familie, und zwar für (3) und (5), $\sin\theta$ immer beträchtlich von Null abweicht; d. h. daß die betreffenden Flächen bei keiner Lage der Texturachse mit ihr Winkel bilden, die kleiner als 30 bis 45° sind. Man muß deshalb annehmen, daß diese Flächen keinen merklichen Anteil an der Orientierung des Kristalls haben, jedenfalls bis zu dem Moment, wo das Gleiten längs der vier übrigen Ebenen infolge der Verfestigung stark gebremst wird und die Projektion der Dehnungskraft auf die Ebene der Flächen (3) und (5) die Elastizitätsgrenze längs diesen Gleitflächen überschreitet.

Weiter kann man annehmen, daß für die übrigen vier Flächen (1), (2), (4) und (6) die Ausdehnung längs der Fläche proportional der Tangentenkomponente der Kraft (welche längs der Texturachse gerichtet ist) ist, d. h. proportional $\cos\theta$, und daß die Ausdehnung längs der Walzrichtung proportional $\cos^2\theta$ ist. Wir bilden nun die Summe

$$\sum \cos^2\theta = 4 - \sin^2 C - \frac{\sin^2 C}{2} + \sqrt{2}\sin C\cos C = 3 - \frac{\sin^2 C}{2} + \sqrt{2}\sin C\cos C$$

und verlangen, daß die Lage der Texturachse in der Ebene (110) dem Maximum der Summe $\sum \cos^2\theta$ entspreche.

$$\frac{d}{d\,C}\sum \cos^2\theta = -\sin C\cos C + \sqrt{2}(\cos^2 C - \sin^2 C) = 0,$$

$$\operatorname{tg} 2C = 2\sqrt{2} \quad \text{und} \quad \sphericalangle C = 35^0 16'.$$

Zur gleichen Zeit bildet 211 mit der Z-Achse einen Winkel von $35^0 27'$. Also unter der Bedingung, daß eine von der Rhombendodekaederebene parallel der Walzrichtung bleiben soll, wird die maximale Ausdehnung dann erreicht, wenn längs dieser Richtung sich die Achse 211 einstellt (Fig. 7).

Eine gewisse von mir beobachtete Abweichung von der Richtung 211 nach der Richtung der großen Würfeldiagonale kann wahrscheinlich dadurch erklärt werden, daß die Abhängigkeit der Ausdehnung von der

Kraft beim Gleiten im Kristalliten nicht so einfach ist, wie es oben angenommen wurde, und außerdem noch von der vorhergehenden Verfestigung abhängen muß.

Wenn man annimmt, daß an der Ausdehnung des Kristalliten nicht vier, sondern nur drei Ebenen, (2), (4) und (6), teilnehmen, so wird die Richtung, in welcher die Ausdehnung ihren größten Wert erreicht, mit der großen Würfeldiagonale ($< C = 54^0 44'$) zusammenfallen.

Ähnlich wie oben die Entstehung der „Textur I" in Al-Walzblechen erklärt wurde, kann man an die Erklärung der „Textur II" herantreten. Als wesentlich erweist sich hier die Bildung einer neuen Gleitebenenfamilie — der Würfelflächen. Die Ursache der Entstehung einer neuen Drehungsachse liegt erstens in dem Umstande, daß eine von diesen Ebenen sich parallel der Oberfläche zu stellen sucht, zweitens, daß die übrigen Ebenen eine Lage einzunehmen streben, in welcher sie mit der Walzrichtung die kleinsten Winkel bilden. Die Vergleichung der Röntgenogramme zeigt, daß wir im Falle der Textur II eine weniger klar ausgesprochene Orientierung der Mikrokristalle als im Falle der Textur I haben, und daß die Gesamtzahl der orientierten Kristallite im Vergleich zu den zufällig orientierten kleiner ist.

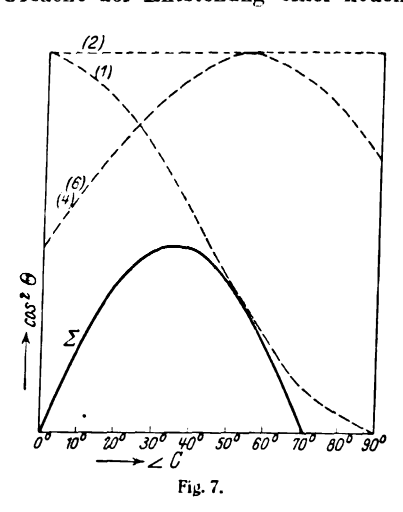


Fig. 7.

Dies alles scheint auf eine ungenügende Bestimmtheit der Bedingungen, welche die endgültige Anordnung der Mikrokristalle veranlassen, hinzuweisen und gibt keine Möglichkeit, die Untersuchung zu Ende zu führen, wie es im ersten Falle geschehen ist. Jedoch ist die Möglichkeit nicht ausgeschlossen, daß eine weitere Untersuchung der Frage im Falle eines Erfolges zu einer genaueren Kenntnis der Abhängigkeit der Gleitung von der wirkenden Kraft und der vorangegebenen Bearbeitung führen wird.

Ich benutze hier die Gelegenheit, dem Herrn Prof. N. Uspenski für das Interesse, das er dieser Arbeit gewidmet hat, meinen herzlichen Dank auszusprechen.

Moskau, Staatliches elektrotechnisches Experimental-Institut.

Über die Durchrechnung von Strahlen durch optische Systeme.

Von **M. Herzberger** in Wetzlar.

Mit 8 Abbildungen. (Eingegangen am 4. Mai 1927.)

Es werden im Folgenden Formeln entwickelt, die es gestatten, quantitativ genau den Beitrag der einzelnen Flächen zu den Abweichungen des wirklichen Strahlenganges von dem nach der Theorie der kollinearen Abbildung berechneten idealen Strahlengang in zentrierten optischen Systemen anzugeben. Der erste Abschnitt bringt Formeln für die kollineare Zuordnung windschiefer Strahlen, der zweite Abschnitt sucht das Problem auf seine einfachste charakteristischste Form zu reduzieren, der dritte Abschnitt bringt die gesuchten Formeln für Strahlen, die in der Meridianebene verlaufen, während der vierte Abschnitt die Lösung des Problems für windschief zur Achse verlaufende Strahlen bringt.

Die Berechnung der Seidelschen Koeffizienten auch bei Systemen großer Öffnung und großen Bildwinkels hat für den Konstrukteur die Bedeutung, daß er mit verhältnismäßig geringer Mühe einen gewissen qualitativen Aufschluß über den Beitrag der einzelnen Flächen zu den verschiedenen Bildfehlern bekommt. Bei der trigonometrischen Verfolgung von Strahlen durch ein optisches System erhält man nur die Schlußabweichung, d. h. den Gesamtfehler. Es sind Versuche bekannt, für gewisse Fehler den Beitrag der einzelnen Flächen direkt zu berechnen. So hat z. B. A. Kerber[1]) schon 1895 Differenzformeln für die sphärische Abweichung angegeben; K. Schwarzschild[2]) hat 1907 analoge Formeln für windschiefe Strahlen berechnet. Hierzu wäre noch zu erwähnen L. Seidel[3]), der zuerst auf die Existenz und Bedeutung von Differenzformeln aufmerksam machte.

1906 veröffentlichte Fr. Nušl[4]) Differenzformeln für windschiefe Strahlen, die sich eng an die Seidelschen Durchrechnungsformeln für windschiefe Strahlen anschließen. Hier werden zum ersten Male nicht Abweichungen berechnet, die als Schnittweitendifferenzen bezeichnet werden können (sogenannte Longitudinalaberrationen), sondern es werden die Abweichungen in einer achsensenkrechten Ebene betrachtet

---

[1]) A. Kerber, Beiträge zur Dioptrik, Heft 1, Leipzig 1895, Selbstverlag, 14 S.

[2]) K. Schwarzschild, Über Differenzenformeln zur Durchrechnung optischer Systeme. Gött. Nachr. 1907, S. 531—570.

[3]) L. Seidel, Trigonometrische Formeln für den allgemeinen Fall der Brechung des Lichts an zentrischen sphärischen Flächen. Münch. Sitzungsber 1866, S. 283 Anm.

[4]) Fr. Nušl, Über allgemeine Differenzformeln der sphärischen Aberration. Bull. intern. de l'acad. des sc. d. Boh. 1907, S. 84—116.



(sogenannte Lateralaberrationen). Der Gedankengang seiner Arbeit berührt sich in manchen Punkten mit den nachfolgenden Darlegungen, nur lassen sich seine Ergebnisse noch wesentlich vereinfachen; auch scheint dem Verfasser der dort eingeführte Begriff der Konvergenz nicht ganz glücklich gewählt.

Alle diese Formeln haben sich in der Praxis der rechnenden Optik nicht recht einbürgern können. Sie erfordern ziemlich langwierige Rechnungen und es sind — außer bei den Kerberschen Formeln für die sphärische Abweichung — auch die Endergebnisse nicht leicht deutbar. Sie stehen in keinem durchsichtigen Zusammenhang mit den Fehlern, auf deren Beseitigung man bei der Korrektion optischer Systeme Wert legt.

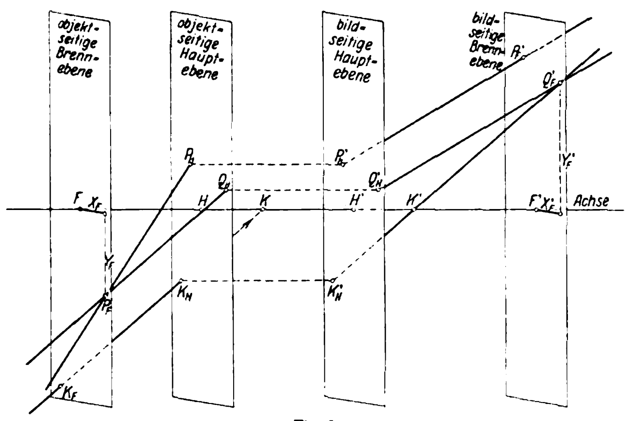


Fig. 1.

K = objektseitiger Knotenpunkt, K' = bildseitiger Knotenpunkt. $HF = F$ = objektseitige Brennweite $= F'K'$, $H'F' = F'$ = bildseitige Brennweite $= FK$. Es entsprechen sich die Strahlen $K_F K_H K$ und $K'_H K' Q'_F$. $P_F Q_H$ und $Q'_H Q'_F$. $P_F P_H$ und $P'_H P'_F$. Die objektseitigen parallelen Strahlen $K_F K_H$ und $P_F Q_H$ schneiden sich bildseitig im festen Punkt der Brennebene Q'_F. Die vom festen Punkt der Brennebene P_F kommenden Strahlen treten bildseitig parallel aus. Strahlen durch den Knotenpunkt K treten parallel durch den Knotenpunkt K' aus.

Da die Methoden der nachfolgenden Zeilen auch allgemein einen tieferen Einblick in den Zusammenhang der Bildfehler optischer Systeme ermöglichen, dürften sie vielleicht auch für einen weiteren Kreis als den der rechnenden Optik Interesse haben.

1. Einige Tatsachen aus der Lehre von der kollinearen Abbildung. Gegeben sei ein zentriertes optisches System. Die brechenden Flächen seien Kugeln oder Ebenen.

Dann wird ein kleines achsensenkrechtes Objekt bekanntlich, falls wir im Linsensystem eine kleine Blende anbringen, d. h. wenn wir zur Abbildung nur Strahlen zulassen, die in ihrem ganzen Verlauf in der

Nähe der Achse bleiben, praktisch punktförmig abgebildet[1]), derart, daß alle Lichtstrahlen, die von einem Punkt des Objekts ausgehend gedacht werden können, sich nach dem Durchgang durch das (abgeblendete) System wieder in einem Punkt (dem Bildpunkt) schneiden.

C. F. Gauß[2]) hat bekanntlich diese Zuordnung zum ersten Male untersucht. Sie kann mathematisch in folgender Weise fixiert werden. Man wähle objekt- wie bildseitig ein Koordinatensystem, dessen Ursprung der jeweilige Brennpunkt ist. Die z-Achse bzw. z'-Achse falle mit der optischen Achse des Systems zusammen und werde im Sinne der Lichtrichtung (von links nach rechts) positiv gezählt. Die x- und y- bzw. x'- und y'-Achse seien paarweise parallel und gleichgerichtet.

Dann lauten die Abbildungsgleichungen zwischen den Punkten des Objekt- und des Bildraumes

$$\left.\begin{aligned} z' &= \frac{f}{z} f', \\ x' &= -\frac{f}{z} x, \\ y' &= -\frac{f}{z} y, \end{aligned}\right\} \tag{1}$$

wo f und f' die objekt- bzw. bildseitige Brennweite bedeuten, zwischen denen bekanntlich das Verhältnis

$$f : f' = -n : n' \tag{2}$$

besteht, wo n bzw. n' die Brechungsexponenten im Objekt- bzw. Bildraum bedeuten.

Ein in der Ebene $z = \text{const}$ liegendes Gebilde wird bekanntlich, wie aus (1) folgt, in die Ebene $z' = \frac{f}{z_0} \cdot f'$ mit der Vergrößerung

$$v' = -\frac{f}{z_0} \tag{3}$$

abgebildet. Die so entstehende punktförmige Abbildung ist bekanntlich eine Kollineation, d. h. allen Punkten, die auf einer objektseitigen Geraden liegen, entsprechen Punkte, die auf einer bildseitigen Geraden liegen. Diese Geradenzuordnung findet sich in der optischen Literatur explizit angegeben nur für Strahlen, die die optische Achse schneiden. Sie soll

---

[1]) Es wird in dem ganzen Artikel die geometrische Optik als gültig vorausgesetzt; wir sehen also von der Beugung vollkommen ab.

[2]) C. F. Gauß, Dioptrische Untersuchungen. Ges. Werke **5**, 243—276.

hier, da für unser Problem von Wichtigkeit, kurz allgemein auch für windschiefe Strahlen angegeben werden.

Gegeben sei ein Strahl durch seinen Durchstoßpunkt in der Brennebene

$$x_F, \; y_F, \; 0$$

und seine Richtung durch

$$(x - x_F) : (y - y_F) : z = l : m : -f;$$

dann ist ein beliebiger Punkt auf dem einfallenden Strahl gegeben durch

$$x = x_F + \lambda l,$$
$$y = y_F + \lambda m,$$
$$z = -\lambda f;$$

ihm entspricht gemäß (1) der Punkt

$$x' = \frac{1}{\lambda}(x_F + \lambda l) = l + \frac{1}{\lambda} x_F,$$

$$y' = \frac{1}{\lambda}(y_F + \lambda m) = m + \frac{1}{\lambda} y_F,$$

$$z' = -\frac{1}{\lambda} f'.$$

Setze ich

$$\mu = \frac{1}{\lambda}, \tag{4}$$

so wird daraus

$$x' = l + \mu x_F,$$
$$y' = m + \mu y_F,$$
$$z' = -\mu f'.$$

d. h. unser Bildpunkt liegt auf einer Geraden, die die bildseitige Brenn- [illegible] Punkt $x'_F = l$, $y'_F = m$ trifft und deren Richtung gegeben

$$[illegible] : (y' - y'_F) : z' = x_F : y_F : -f'.$$

[illegible] an[illegible]dnung also folgendermaßen aussprechen: Die [illegible] h[illegible]it der Richtung

$$[illegible] : (y - y_F) : z = l : m : -f$$

[illegible] Geraden durch $x'_F, y'_F, 0$ mit der Richtung [illegible]$: m' : -f'$ zugeordnet, wenn gilt

$$\left.\begin{aligned} x'_F &= l, \\ [illegible] &= m, \\ [illegible] &= x_F, \\ [illegible] &= y_F. \end{aligned}\right\} \tag{5}$$

Die Hauptebenen $z = -f$, $z' = -f'$ werden von den Strahlen in den Punkten

$$\left.\begin{aligned} x_H &= x_F + l, & x'_H &= x'_F + l', \\ y_H &= y_F + m, & y'_H &= y'_F + m' \end{aligned}\right\} \tag{6}$$

durchstoßen. Wir erhalten also aufs neue aus (5) die bekannte Identität

$$x'_H = x_H, \quad y'_H = y_H.$$

Die Eigenschaft der Knotenpunkte $(0, 0, +f')$ bzw. $(0, 0 + f)$, daß alle Strahlen durch den einen von ihnen parallel aus dem anderen austreten, ist bekannt. Wir können hier sofort das Umgekehrte beweisen.

Tritt ein Strahl im Gültigkeitsbereich der Gaußschen Abbildung parallel zum einfallenden Strahl aus, so schneidet er die Achse im Knotenpunkt. Das heißt, es gibt keine windschiefen Strahlen, die nach Durchgang durch das System parallel zu dem entsprechenden eintretenden Strahl verlaufen.

Man sieht das so: sei eintretender und austretender Strahl gegeben durch x_F, y_F, l, m bzw. x'_F, y'_F, l', m'. Aus der Parallelität folgt

$$\frac{l}{f} = \frac{l'}{f'},$$

$$\frac{m}{f} = \frac{m'}{f'}.$$

Aus (5) dann

$$\frac{l}{f} = \frac{x_F}{f'}; \quad \frac{m}{f} = \frac{y_F}{f'}.$$

Die Punkte des einfallenden Strahles sind also gegeben durch

$$\begin{aligned} x &= x_F + \lambda l = x_F\left(1 + \lambda \frac{f}{f'}\right), \\ y &= y_F + \lambda m = y_F\left(1 + \lambda \frac{f}{f'}\right), \\ z &= -\lambda f, \end{aligned}$$

d. h. der Strahl geht durch den Punkt $\lambda = -\frac{f'}{f}$, also

$$x = 0, \quad y = 0, \quad z = f', \tag{7}$$

den objektseitigen Knotenpunkt. Für den austretenden Strahl folgt dann analog, daß er durch den bildseitigen Knotenpunkt

$$x = 0, \quad y = 0, \quad z' = f$$

geht.

Die Vergrößerung in den zugehörigen achsensenkrechten Ebenen ist gemäß (3) und (2)

$$v'_K = -\frac{f}{f'} = \frac{n}{n'}. \tag{8}$$

Die Entfernung Hauptpunkt–Knotenpunkt ist objektseitig

$$HK = HF + FK = f + f', \tag{9}$$

bildseitig

$$H'K' = H'F' + F'K' = f' + f. \tag{10}$$

Betrachten wir speziell eine einzelne brechende Kugelfläche mit dem Radius r und den brechenden Medien n bzw. n', so zeigt eine bekannte Überlegung, daß die Hauptpunkte im Kugelscheitel (Durchstoßpunkt der Achse mit der Kugel) zusammenfallen, und daß die Kardinaldaten in diesem Falle gegeben werden durch

$$f = -\frac{nr}{n'-n}, \quad f' = \frac{n'r}{n'-n}. \tag{11}$$

Knotenpunkt ist in diesem Falle der Kugelmittelpunkt, denn aus (10) folgt hier

$$HK = f + f' = r. \tag{12}$$

Die Vergrößerung im kollinearen Strahlengang ist also in der Scheitelebene

$$v'_H = 1, \tag{13}$$

in der achsensenkrechten Ebene durch den Kugelmittelpunkt

$$v'_M = \frac{n}{n'}. \tag{14}$$

Von Wichtigkeit ist noch folgende Tatsache: Auch bei dieser kollinearen Brechung an einer Fläche enthält die Ebene durch einfallenden und gebrochenen Strahl den Kugelmittelpunkt. Diese Ebene (durch einfallenden Strahl und Kugelmittelpunkt) wollen wir die Brechungsebene nennen. Sie ändert sich bei der Brechung eines Strahles von Fläche zu Fläche. Schneidet der einfallende Strahl jedoch die Achse, so bleibt die Brechungsebene konstant. Wir wollen den Winkel, den die x-z-Ebene mit der jeweiligen r-ten Brechungsebene bildet, im folgenden mit α bezeichnen.

2. Das Problem der vorliegenden Arbeit. Wir haben im vorigen Abschnitt eine Zuordnung von Strahlen des Objekt- und des Bildraumes kennengelernt. Diese Zuordnung hat, wie man hier noch einmal beachten möge, dann und nur dann einen realen Sinn, wenn der

eintretende Strahl in einem fadenförmigen Raum um die optische Achse liegt, d. h., um es mathematisch zu formulieren: nur, wenn sowohl die Koordinaten des Durchstoßpunktes in der Brennebene, x_F, y_F, als auch die Kosinus $\frac{l}{f}$, $\frac{m}{f}$ gegen die x- bzw. y-Achse klein gegen f sind. Aus (5) folgt dann, daß auch der austretende Strahl im fadenförmigen Raum um die Achse liegt.

Man kann natürlich mathematisch jedem Lichtstrahl im Objektraum gemäß Formel (5) eine bestimmte Gerade im Bild zuordnen; man muß sich dann aber bewußt sein, daß der wirkliche Lichtstrahl, der erhalten werden kann, indem man nach dem Brechungsgesetz den Strahl von Fläche zu Fläche durchrechnet, mit dem nach der obigen Methode errechneten Strahl an sich nichts zu tun hat. Wenn man auch die

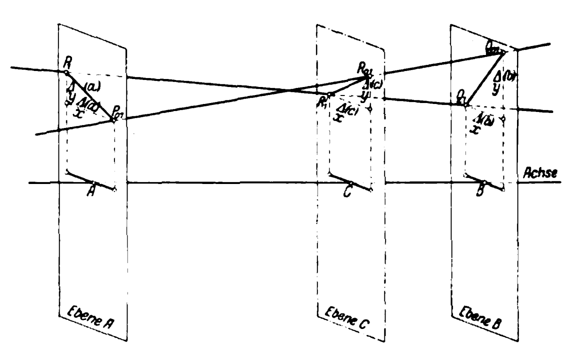


Fig. 2. Die Abweichungen eines Strahles von einem festen Strahl in einer beliebigen Ebene C sind durch die Abweichungen in zwei festen Ebenen A und B gegeben.

Konstruktion im allgemeinen Fall wird so einrichten wollen, daß die Durchstoßpunkte der von einem Objektpunkt ausgehenden Strahlen mit der im Bildraum befindlichen Mattscheibenebene möglichst in der Nähe des kollinear zugeordneten Punktes liegen, und zwar schon allein deshalb, weil nur dann ein ebenes und verzeichnungsfreies, ähnliches Bild entsteht, so wird man die Richtungen beider Strahlen wesentlich voneinander verschieden halten müssen, da nämlich der kollineare Strahlengang sich nicht mit der aus dem Energieprinzip für punktförmige Abbildung eines Flächenstückchens folgenden Kosinusrelation verträgt. (Für die Fortsetzung dieses Gedankens verweise ich auf eine gemeinsame Arbeit mit Dr. Lihotzky über die Kosinusrelation, die wir in Kürze an gleicher Stelle publizieren wollen.)

Auf jeden Fall ist es jedoch wertvoll, die Abweichung eines jeden Strahles von dem ihm nach der obigen Methode zugeordneten kollinearen Bilde des Objektstrahls zu kennen. Das kollineare Bild eines parallelen objektseitigen Strahlenbündels — die Berechnung des **wirklichen** Bildes gibt die sogenannte Komarechnung, oder für achsenparallel einfallende Strahlen die Berechnung der sphärischen Abweichung — ist z. B. einfach die Gesamtheit aller Strahlen, die durch einen bestimmten Punkt der Brennebene gehen, also sehr leicht anschaulich vorzustellen.

Wie kann man nun die Abweichung zweier Strahlen voneinander exakt angeben?

Wir schneiden das Strahlenpaar auf der Objektseite durch zwei bestimmte achsensenkrechte Ebenen. Mögen die Durchstoßpunkte des wirklichen Strahles die Koordinaten

$$a_x,\; a_y,\; a \quad \text{in der einen Ebene,}$$
$$b_x,\; b_y,\; b \quad \text{in der zweiten Ebene}$$

haben, seien die Koordinaten des kollinear durchgerechneten Strahles

$$a_{0x},\; a_{0y},\; a,$$
$$b_{0x},\; b_{0y},\; b,$$

dann kennen wir die gegenseitige Lage der Strahlen, sobald uns die vier Größen

$$\left.\begin{aligned} \Delta_x a &= a_{0x} - a_x, & \Delta_x b &= b_{0x} - b_x, \\ \Delta_y a &= a_{0y} - a_y, & \Delta_y b &= b_{0y} - b_y \end{aligned}\right\} \tag{15}$$

gegeben sind. Es lassen sich dann nämlich die Differenzen für eine beliebige dritte Ebene C durch diese vier Größen ausdrücken. Es ist, wie man leicht errechnet,

$$\left.\begin{aligned} \Delta_x(c) &= \Delta_x(a) + \frac{c-a}{b-a}\big(\Delta_x(b) - \Delta_x(a)\big), \\ \Delta_y(c) &= \Delta_y(a) + \frac{c-a}{b-a}\big(\Delta_y(b) - \Delta_y(a)\big), \\ c &= a \qquad + \frac{c-a}{b-a}(b-a). \end{aligned}\right\} \tag{16}$$

Unsere Aufgabe ist also vollständig gelöst, wenn wir die beiden Komponenten der Abweichungen vom kollinearen Strahlengang in **zwei** festen Ebenen kennen.

Wir wollen jetzt zeigen, daß unsere Aufgabe gelöst ist, wenn wir sie für eine einzelne Fläche lösen können.

Vorher machen wir folgende Hilfsrechnung. Wir rechnen zwei Achsenpunkte A_0 und B_0 kollinear durch das Gesamtsystem durch. (Aus Gründen der Durchrechnung ist es zweckmäßig, den Punkt A_0 im Unendlichen, den Punkt B_0 im vorderen Hauptpunkt anzunehmen; dann wird A_ν nach jeder Fläche der Brennpunkt des Teilsystems und H_ν gibt uns die Bilder des Hauptpunktes, die meist für die günstigste Lage der Blende eine Bedeutung haben.)

Dann hat man nach jeder Fläche die Entfernungen

$$a_\nu \text{ bzw. } b_\nu$$

der Bildflächen A_ν und B_ν vom zugehörigen Linsenscheitel und hat auch ihre Vergrößerungen

$$v'_\nu(a) \text{ bzw. } v'_\nu(b),$$

die angeben, mit welcher Vergrößerung die Ebenen durch A_ν bzw. B_ν bei der kollinearen Abbildung in den Bildraum (auf die Ebenen A_n bzw. B_n) abgebildet werden.

Betrachten wir die erste brechende Fläche, dann haben wir einen einfallenden Strahl; diesem Strahl entspricht nach der Brechung durch diese Fläche der wirklich durchgerechnete Strahl, der die beiden Ebenen A_1 und B_1 in den Punkten P_1 und Q_1 durchstößt, und der Strahl, der gemäß der dieser Fläche entsprechenden kollinearen Abbildung entsteht und unsere Ebenen in P_{10} und Q_{10} durchsetzt.

Beide Strahlen liegen in der ersten Brechungsebene. Diese Ebene schneidet alle Ebenen $z = \text{const}$ in parallelen Linien. Sei φ_ν der Winkel, den diese parallelen Linien gegen die x-Achse bilden, dann haben die Verbindungslinien der Durchstoßpunkte $P_1 P_{01}$, bzw. $Q_1 Q_{01}$ auch die eben gefundene Richtung.

Nehmen wir einmal an, von der zweiten Fläche an würden alle Brechungen nach den Gesetzen der Kollineation verlaufen, so erhielten wir als Beitrag der ersten Fläche zur Gesamtabweichung gewissermaßen

$$\left.\begin{aligned} \Delta_{1x}(a) &= v_1(a) P_1 P_{01} \cos\varphi_1; & \Delta_{1x}(b) &= v_1(b) Q_1 Q_{01} \cos\varphi_1, \\ \Delta_{1y}(a) &= v_1(a) P_1 P_{01} \sin\varphi_1; & \Delta_{1y}(b) &= v_1(b) Q_1 Q_{01} \sin\varphi_1. \end{aligned}\right\} \quad (17)$$

Betrachten wir jetzt die zweite Fläche. Wir rechnen unseren Strahl, sowie den kollinearen Strahl weiter durch. Die Abweichung hinter der zweiten Fläche können wir nun folgendermaßen in zwei Teile zerlegen und ins Bild projizieren. Wir rechnen außerdem noch den Strahl, der kollinear dem in die zweite Fläche wirklich einfallenden Strahl entspricht. Die Abweichung zwischen den beiden kollinearen Strahlen ergibt, ins Bild umgerechnet, gerade die Größen (17), und es bleibt

noch zu berechnen die Abweichung des wirklichen Strahles von dem kollinearen Bilde des Strahles, der ihm vor der zweiten Fläche entsprach, also das schon behandelte Problem.

Es ergeben sich für die Gesamtabweichung die Formeln

$$\left.\begin{aligned} \Delta_x(a) &= \sum_1^n{}^{\nu}\, v_\nu(a)\, P_\nu\, P_{0\,\nu} \cos\varphi_\nu, \\ \Delta_x(b) &= \sum_1^n{}^{\nu}\, v_\nu(b)\, Q_\nu\, Q_{0\,\nu} \cos\varphi_\nu, \\ &\text{analog } \Delta_y. \end{aligned}\right\} \tag{18}$$

Es bleibt noch die Aufgabe, die Längen $P_\nu P_{0\,\nu}$ bzw. $Q_\nu Q_{0\,\nu}$ zu berechnen.

Wir haben also jetzt eine brechende Fläche, einen einfallenden Strahl, einen gebrochenen Strahl und einen dem einfallenden gemäß einer Kollineation zugeordneten Strahl. Wir suchen die Durchstoßpunkte in den Ebenen mit den Entfernungen a_ν bzw. b_ν vom Scheitel.

Es genügt, die Durchstoßpunkte der beiden Strahlen mit der Hauptebene und mit der Ebene durch den Kugelmittelpunkt zu kennen. Seien die Projektionen dieser Strecken auf die x- und y-Achsen

$$\begin{aligned} &\Delta_{\nu\,x}(0), \quad \Delta_{\nu\,x}(r), \\ &\Delta_{\nu\,y}(0), \quad \Delta_{\nu\,y}(r), \end{aligned}$$

so ergibt sich nach Formel (16), wenn wir darin

$$a_\nu = 0, \quad b = r, \quad c = a_\nu \text{ bzw. } b_\nu$$

setzen,

$$\left.\begin{aligned} \Delta_{\nu\,x}(a) &= \Delta_{\nu\,x}(0) + \frac{a_\nu}{r_\nu}\left(\Delta_{\nu\,x}(r) - \Delta_{\nu\,x}(0)\right), \\ \Delta_{\nu\,y}(a) &= \Delta_{\nu\,y}(0) + \frac{a_\nu}{r_\nu}\left(\Delta_{\nu\,y}(r) - \Delta_{\nu\,y}(0)\right), \end{aligned}\right\} \tag{19}$$

analog für b. Die Aufgabe ist also darauf zurückgeführt, die Differenzen zwischen gebrochenem und kollinear zugeordnetem Strahl in der Scheitelebene der brechenden Fläche sowie in der Mittelpunktsebene zu studieren. Jetzt endlich lassen sich die Angaben über den kollinearen Strahlengang eliminieren.

3. Der Spezialfall eines in der Meridianebene gelegenen Strahles. Unser Problem ist jetzt auf folgende Frage zurückgeführt. Gegeben sei eine brechende Fläche, ein einfallender Strahl, der ihm zugeordnete kollinear austretende Strahl sowie der wirklich gebrochene Strahl.



den
Pun

die

beso
die .

Ebeı
die]

U_H '
Achs
zuge

Nun

darau

nicht

—

s' die
Strahle

Strahlen mit der Achse, und zwar positiv gerechnet, wenn die Strahlen konvergieren (gemäß dem Gebrauch der rechnenden Optik).

Dann findet man nun sofort aus Fig. 3

$$\left.\begin{aligned} \Delta_{\nu y}(0) &= s' \operatorname{tg} u' - s \operatorname{tg} u, \\ \Delta_{\nu y}(r) &= (s' - r) \operatorname{tg} u' - \frac{n}{n'}(s - r) \operatorname{tg} u. \end{aligned}\right\} \tag{21}$$

Die Formeln (21) sind recht bequem zur Berechnung. Nur sind hier die Resultate Differenzen zweier meist nahezu gleicher Größen. Will man genauere Werte erhalten, so tut man gut, noch die Formeln (21) in Differenzformeln zu verwandeln.

$\Delta_{\nu y}(0)$ ergibt sich so am einfachsten.

Aus Fig. 4 findet man

$$\Delta_{\nu y}(0) = S A (\operatorname{tg} u' - \operatorname{tg} u) = S A \frac{\sin(u' - u)}{\cos u' \cos u}.$$

Es ist

$$S A = r - A M = r(1 - \cos \varphi) = 2 r \sin^2 \frac{\varphi}{2},$$

also

$$\Delta_{\nu y}(0) = \frac{2 r \sin(u' - u) \sin^2 \frac{\varphi}{2}}{\cos u' \cos u}. \tag{22}$$

Für $\Delta_{\nu y}(r)$ finden wir aus

$$(s' - r) = \frac{r \sin i'}{\sin u}; \quad (s - r) = \frac{r \sin i}{\sin u} \tag{23}$$

$$\Delta_{\nu y}(r) = \frac{r \sin i'}{\cos u'} - \frac{n}{n'} \frac{r \sin i}{\cos u} = r \sin i' \left[\frac{1}{\cos u'} - \frac{1}{\cos u}\right],$$

hieraus also wegen

$$n \sin i = n' \sin i' \text{ (Brechungsgesetz)} \tag{24}$$

$$\Delta_{\nu y}(r) = \frac{2 r \sin i' \sin \frac{u' - u}{2} \sin \frac{u' + u}{2}}{\cos u \cos u'}. \tag{25}$$

Die Berechnung der endgültigen Abweichungen geht also zum Schluß so vor sich. Man rechne zuerst zwei beliebige Achsenpunkte durch das System durch nach den bekannten Formeln:

$$\frac{n'_\nu}{b'_\nu} - \frac{n_\nu}{b_\nu} = \frac{n' - n}{r_\nu}, \tag{26}$$

$$b_{\nu+1} = b'_\nu - d_{\nu, \nu+1},$$

wo r_ν den Radius der ν.-Fläche bedeutet, $d_{\nu,\nu+1}$ den Achsenabstand zwischen beiden Scheiteln, also die Dicke. Dann hat man, wie bekannt,

$$v'_\nu(b) = \frac{n_\nu}{n_k} \prod_{\lambda=\nu}^{k} \frac{b'_\lambda}{b_\lambda}, \tag{27}$$

analog a_ν und $v'_\nu(a)$.

Dann rechne man den schiefen Strahl, dessen Abweichung man genau erhalten und bei der man die Beiträge der einzelnen Flächen erkennen will, nach der gewöhnlichen Methode durch. Gegeben ist der Strahl durch s_0 und u_0, dann ist

$$\left.\begin{aligned} \sin i_\nu &= \frac{s_0 - r_0}{r_1} \sin u_0, \\ \sin i'_\nu &= \frac{n}{n'} \sin i_\nu, & u_2 &= u'_1, \\ u_1 + i_1 &= u'_1 + i'_1 = \varphi_1, & s_2 &= s'_1 - d_1. \\ s'_1 - r_1 &= r_1 \frac{\sin i'_1}{\sin u'_1}. \end{aligned}\right\} \tag{28}$$

Darauf berechne man für alle Flächen (25) und (22):

$$\varDelta_y(0) = \frac{2\, r \sin(u' - u) \sin^2 \frac{\varphi}{2}}{\cos u \cos u'},$$

$$\varDelta_y(r) = \frac{2\, r \sin i' \sin \frac{u' - u}{2} \sin \frac{u' + u}{2}}{\cos u \cos u'}.$$

Dann findet man für alle Flächen (19):

$$\left.\begin{aligned} \varDelta_{y\nu}(a) &= \varDelta_y(0) + \frac{a_\nu}{r_\nu} (\varDelta_y(r) - \varDelta_y(0)), \\ \varDelta_{y\nu}(b) &= \varDelta_y(0) + \frac{b_\nu}{r_\nu} (\varDelta_y(r) - \varDelta_y(0)). \end{aligned}\right\}$$

Die Endabweichung ergibt sich aus (18):

$$\left.\begin{aligned} \varDelta_y(a) &= \sum_1^{n} {}^\nu\, v_\nu(a)\, \varDelta_{y\nu}(a), \\ \varDelta_y(b) &= \sum_1^{n} {}^\nu\, v_\nu(b)\, \varDelta_{y\nu}(b). \end{aligned}\right\}$$

Die so errechnete Abweichung muß, von der größeren Genauigkeit des hier vorgeschlagenen Rechenverfahrens abgesehen, mit der direkt zu errechnenden Endabweichung übereinstimmen.

Es muß also gelten:

$$\left.\begin{aligned} \Delta_y(a) &= (s_n' - a_n)\,\mathrm{tg}\,u_n' - v_0(a)\,(s_0 - a_0)\,\mathrm{tg}\,u_0, \\ \Delta_y(b) &= (s_n' - b_n)\,\mathrm{tg}\,u_n' - v_0(b)\,(s_0 - b_0)\,\mathrm{tg}\,u_0. \end{aligned}\right\} \qquad (29)$$

Wir wollen einmal annehmen, wir hätten mehrere parallele Strahlenbündel unter einem gewissen Winkel durch das optische System durchgerechnet. Dann können wir die erhaltenen Abweichungen in der objektseitigen Brennebene über tg u_ν auftragen[1]). Schneiden sich alle Geraden nach der Brechung in einem Punkt, so ist die so entstehende Kurve eine gerade Linie. Ist die so entstehende Gerade parallel zur Ordinatenachse, so liegt der Punkt in der Bildebene; man hat dann als einzigen Fehler den Verzeichnungsfehler. Sonst gibt die Neigung der so errechneten Geraden an, welchen Abstand der Vereinigungspunkt von der Gaußschen Bildebene hat.

Im allgemeinen wird die über tg u_n' aufgetragene Kurve nicht geradlinig sein. Man lege dann eine Gerade durch, der sich die Punkte am besten anschmiegen. Die Abweichung von dieser Geraden gibt dann die sphärische Abweichung des schiefen Bündels. Eine Unsymmetrie um diese Gerade gibt ein Maß für die Unsymmetrie in der Lichtverteilung, d. h. für das, was man landläufig als Koma bezeichnet.

Dies hier nur in Parenthese. Durch die Formeln (18) wird man nun instand gesetzt, indem man die Teilsummen über dem Tangens des aus dem Gesamtsystem austretenden Winkels aufzeichnet, den Betrag quantitativ zu errechnen, den eine einzelne Fläche oder ein Flächenkomplex zu den oben betrachteten Fehlern liefert; man kann also sehen. an welcher Stelle man zweckmäßig korrigieren muß.

Es dürfte nicht unlohnend sein, nach diesen Methoden einmal vorhandene Systeme zu untersuchen. Man dürfte dann sehr schön erkennen, wodurch sich vorhandene Zonenfehler kompensieren, und wo man eventuell Verbesserungen ansetzen könnte. An dieser Stelle mögen die obigen Hinweise genügen. Ich will nur noch bemerken, daß man auch die Abweichung in der Hauptebene in ähnlicher Weise analysieren kann. Nimmt man nämlich als idealen Strahlengang den, der für die Brennebene der Kosinusbedingung entspricht, so erhält man für die Abweichungen in der Hauptebene Sollwerte. Man kann die Differenzen gegen diese Idealwerte als Abweichung gegen die Kosinusbedingung auffassen. Als Beispiel diene folgendes: Wir betrachten die sphärische Abweichung.

[1]) Vgl. zu diesem und dem folgenden die Arbeiten von A. Kerber in der ZS. f. Instr. von 1907 ab.

Gegeben sei eine Anzahl achsenparalleler Strahlen. Ihre Einfallshöhe sei h_1, h_2 usw. Dann ist nach dem kollinearen Strahlengang $h_\nu = f \operatorname{tg} u'_{n\nu}$ die Höhe des Durchstoßpunktes in der Hauptebene. Gemäß der Sinusbedingung müßte

$$h_\nu = f \sin u'_{n\nu} \tag{30}$$

sein.

Wie wäre dann die Durchstoßhöhe in der Hauptebene? Es ist

$$dh = f(\operatorname{tg} u'_{n\nu} - \sin u'_{n\nu}) = 2 f \operatorname{tg} u'_{n\nu} \sin^2 \frac{u'_{n\nu}}{2}, \tag{31}$$

wo

$$\sin u'_{n\nu} = \frac{h_\nu}{f} \tag{32}$$

ist.

$\Delta H - dh$ gibt also den Fehler gegen die Sinusbedingung an.

Für eine Weiterführung verweise ich auf die schon oben angekündigte Arbeit über die Kosinusbedingung.

4. Die Abweichung eines windschiefen Strahles. Das Problem kann man hier allgemein so aussprechen. Gegeben sei ein außeraxialer Punkt, und wir betrachten eine Anzahl Strahlen, die von diesem Punkte ausgehen. In diesem Falle spielt die Ebene durch diesen Punkt und die Achse eine besondere Rolle. Wir nennen diese Ebene Meridianebene (der Name Hauptebene, den ich in meiner Arbeit[1]) für sie gewählt habe, erscheint nicht glücklich).

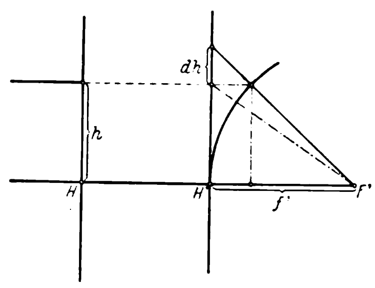


Fig. 5. Abweichung dh gegen die Sinusbedingung. h = Einfallshöhe. $H'F' = F'$ = hintere Brennweite. H = vorderer Hauptpunkt. H' = hinterer Hauptpunkt.

Oder wir rechnen ein paralleles Bündel durch das System durch; dann nennen wir die Ebene durch die Achse parallel zu dem Strahlenbündel Meridianebene.

Man kann ohne Vernachlässigung der Allgemeinheit diese Ebene zur x-z-Ebene machen. In dieser Ebene liegen dann z. B. auch alle Gaußschen Bildpunkte des Ausgangspunktes.

Der wirkliche Strahl durchstößt nun diese Ebene immer wieder nach jeder Brechung. Wir wollen diese Durchstoßpunkte verbinden. Dann erhalten wir einen Zickzacklinienzug, den wir als Nebenachsenzug

---

[1]) M. Herzberger, Über die Durchrechnung windschiefer Strahlen usw. Central-Ztg. f. Opt. u. Mech. 1925, S. 100—105.

bezeichnen. Die Nebenachsen sind die Schnittlinien der jeweiligen Brechungsebene und der Meridianebene. Sie enthalten daher immer den jeweiligen Brennpunkt.

Sei χ_ν der Winkel, den die jeweilige Nebenachse mit der Hauptachse bildet, α_ν der Winkel, den die jeweilige Brechungsebene mit der x-z-Ebene einschließt, ζ_ν der Winkel, den die x-Achse mit der Schnittlinie zwischen Brechungsebene und x-z-Ebene bildet, σ_ν die Entfernung des jeweiligen Durchstoßpunktes unseres Strahles durch die Meridianebene vom zu-

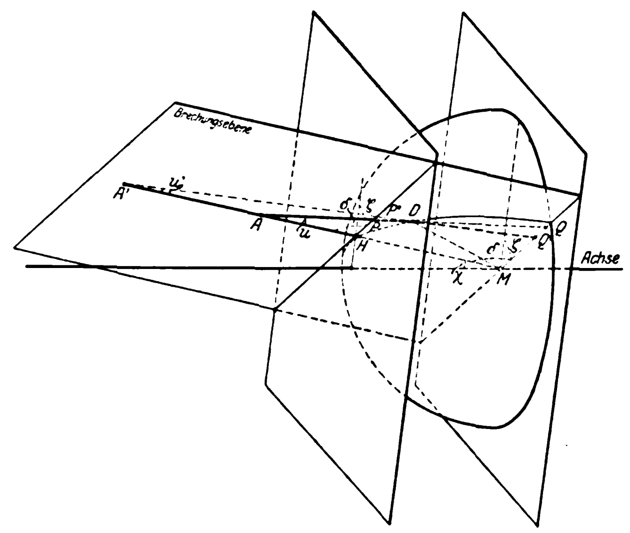


Fig. 6. Brechung eines windschiefen Strahles.

gehörigen Mittelpunkt, u_ν der Winkel, den der Strahl mit der Nebenachse bildet, dann hat man für die Brechung folgende Rechnung [in Analogie zu (28):

$$\left.\begin{aligned} \zeta'_\nu &= \zeta_\nu, \\ \alpha'_\nu &= \alpha_\nu, \\ \chi'_\nu &= \chi_\nu, \\ \sin i_\nu &= \frac{\sigma_\nu}{r_\nu} \sin u_\nu, \\ \sin i'_\nu &= \frac{n}{n'} \sin i_\nu, \\ u'_\nu + i'_\nu &= u_\nu + i_\nu = \varphi_\nu, \\ \sigma'_\nu &= r_\nu \frac{\sin i'_\nu}{\sin u'_\nu}. \end{aligned}\right\} \quad (33)$$

Wir wollen jetzt die Größen $\Delta_x(0)$, $\Delta_y(0)$ bzw. $\Delta_x(r)$, $\Delta_y(r)$ berechnen.

Die Brechungsebene wird durch die Hauptebene bzw. die Mittelpunktsebene in zwei parallelen Geraden geschnitten, deren Richtungskosinus

$$\cos\zeta, \quad \sin\zeta, \quad 0$$

sind. Die Richtungskosinus der Nebenachse sind

$$\sin\chi, \quad 0, \quad \cos\chi.$$

Sei δ der Winkel zwischen der Nebenachse und den Schnittlinien, dann ist

$$\cos\delta = \sin\chi\cos\zeta. \tag{34}$$

Die Mittelpunktsebene schneidet unsere Nebenachse in der Entfernung Null, die Hauptebene in der Entfernung $MH = \frac{r}{\cos\chi}$ vom Mittelpunkt.

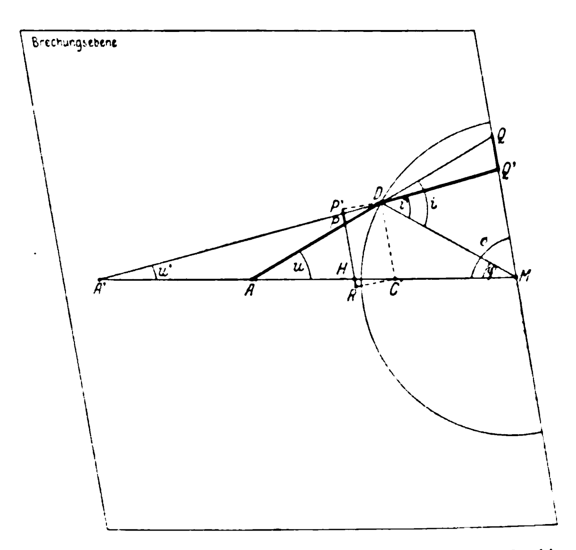


Fig. 7. Brechungsebene für die Brechung eines windschiefen Strahles.

Wir können uns jetzt auf die Brechungsebene beschränken: dann ist (siehe Fig. 7)

$$\left.\begin{aligned} \Delta_x(r) &= \left[MQ' - \frac{n}{n'}MQ\right]\cos\zeta, \\ \Delta_y(r) &= \left[MQ' - \frac{n}{n'}MQ\right]\sin\zeta, \\ \Delta_x(0) &= P'P\cos\zeta, \\ \Delta_y(0) &= P'P\sin\zeta. \end{aligned}\right\} \tag{35}$$

D sei der Punkt, wo ein- und austretender Strahl unsere Kugel durchstoßen, also $DM = r$. Ich ziehe durch D eine Parallele CD zu PH und $Q'M$.

Dann ist $QM = \frac{r \sin i}{\sin(u+\delta)}$ aus Dreieck DMQ,

$$Q'M = \frac{r \sin i'}{\sin(u'+\delta)},$$

also

$$\left.\begin{aligned} \Delta_x(r) &= r \sin i' \left[\frac{1}{\sin(u'+\delta)} - \frac{1}{\sin(u+\delta)}\right] \cos\zeta \\ &= \frac{2 r \sin i' \cos\left(\frac{u'+u}{2}+\delta\right) \sin\frac{u-u'}{2}}{\sin(u+\delta)\sin(u'+\delta)} \cos\zeta, \\ \Delta_y(r) &= \frac{2 r \sin i' \cos\left(\frac{u'+u}{2}+\delta\right) \sin\frac{u-u'}{2}}{\sin(u+\delta)\sin(u'+\delta)} \sin\zeta. \end{aligned}\right\} \quad (36)$$

Etwas komplizierter vollzieht sich die Berechnung von $P'P$.

Ich fälle von C das Lot CR auf PH. Dann folgt aus Dreieck $PP'D$ dessen Höhe CR ist, ähnlich wie bei der Berechnung von (22).

$$P'P = CR[\cot(u'+\delta) - \cot(u+\delta)] = CR \frac{\sin(u-u')}{\sin(u+\delta)\sin(u'+\delta)}. \quad (37)$$

Es ist

$$CR = CH \sin\delta = (CM - HM)\sin\delta = \left[\frac{r}{\cos\chi} + CM\right]\sin\delta.$$

Aus Dreieck CDM folgt

$$CM = r\frac{\sin(\delta+\varphi)}{\sin\delta},$$

also

$$CR = r\left[\frac{\sin\delta}{\cos\chi} - \sin(\delta+\varphi)\right]. \quad (38)$$

Setze ich hier

$$\frac{\sin\delta}{\cos\chi} = \sin(\delta+\eta), \quad (39)$$

wo η einen durch Gleichung (39) eingeführten Hilfswinkel bedeutet, so erhalte ich

$$CR = 2 r \cos\left(\frac{\varphi+\eta}{2}+\delta\right)\sin\left(\frac{\eta-\varphi}{2}\right), \quad (38a)$$

also

$$\left.\begin{aligned} \Delta_x(0) &= \frac{2 r \sin(u-u')\sin\frac{\eta-\varphi}{2}\cos\left(\frac{\eta+\varphi}{2}+\delta\right)}{\sin(u+\delta)\sin(u'+\delta)}\cos\zeta, \\ \Delta_y(0) &= \frac{2 r \sin(u-u')\sin\frac{\eta-\varphi}{2}\cos\left(\frac{\eta+\varphi}{2}+\delta\right)}{\sin(u+\delta)\sin(u'+\delta)}\sin\zeta. \end{aligned}\right\} \quad (40)$$

Die Endabweichungen folgen aus (18).

Ich will zum Schluß hier noch kurz die Formeln aus meiner Arbeit [1]) wiederholen, die für den Übergang auf die nächste Fläche gelten.

Gegeben ist

$$\chi', \zeta', \sigma' u',$$

gesucht

$$\chi_1, \zeta_1, \sigma_1, u_1.$$

Aus Fig. 8 findet man, wenn C die Entfernung der beiden aufeinanderfolgenden Mittelpunkte M_1 und M_2 ist, σ' und χ' nach den bekannten Methoden (Kosinus- oder Tangentensatz).

ζ' und u' findet man folgendermaßen. Man projiziere den austretenden Strahl auf die x-z-Ebene, dann sei ψ_1' bzw. ψ_2 der Winkel, den die

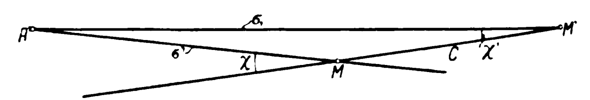


Fig. 8. Übergang zur nächsten Fläche.

Projektion mit der alten bzw. neuen Nebenachse bildet, λ der für den Übergang konstante Winkel zwischen Strahl und Projektion, α_1' bzw. α_2 der Winkel, den die Brechungsebene mit der x-z-Ebene bildet. Dann gilt

$$\cos\alpha = \sin\zeta\cos\chi, \tag{41}$$

$$\sin\lambda = -\sin\alpha\sin u, \tag{42}$$

$$\sin\psi = \frac{\operatorname{tg}\lambda}{\operatorname{tg}\alpha}, \tag{43}$$

$$\psi_1' + \psi_2 = \chi_1 + \chi_2. \tag{44}$$

Siehe meine frühere Arbeit [1]). Damit ist die Durchrechnung beendet.

Wetzlar, Optische Werke E. Leitz, April 1927.

---

[1]) M. Herzberger, Über die Durchrechnung windschiefer Strahlen usw. Central-Zeitung f. Opt. u. Mech. 1925, S. 100—105.

Beobachtungsergebnisse über die Lichtzerstreuung im Wassernebel. II.

Von **G. I. Pokrowski** in Moskau.

Mit 3 Abbildungen. (Eingegangen am 14. Mai 1927.)

Es werden hier die Beobachtungsergebnisse über die Zerstreuung und Polarisation des Lichtes in einem durch Zerstäubung erhaltenen Strahl von Wassernebeln mitgeteilt. Die Ergebnisse sind in Übereinstimmung mit den Theorien von Rayleigh-Mie sowie mit den Rechnungen von Wiener.

Im ersten Teile dieser Arbeit[1]) war eine Methode beschrieben, Wassernebel durch die Kondensation eines Dampfstrahles in Luft zu erzeugen. Dabei erhält man Wassertropfen, deren Durchmesser von 0 bis etwa 0,7 mμ variiert. Die optischen Eigenschaften solcher Teilchen können in Übereinstimmung mit dem Experiment durch entsprechende Formeln von Rayleigh[2]) oder Mie[3]) ausgedrückt werden. Würden wir zu größeren Tropfen übergehen, so müßte die Lichtzerstreuung an ihnen allmählich in einfache Reflexion und Brechung des Lichtes übergehen. In dieser Hinsicht bietet die experimentelle Erforschung grober disperser Wassernebel ein gewisses Interesse.

Um einen Wassernebel von geringem Dispersionsgrad zu erhalten, eignet sich am besten eine Zerstäubungsmethode. Die Tropfen, die dabei erhalten werden, haben zwar sehr verschiedene Durchmesser, doch kann man durch gewisse Maßnahmen in einigen Teilen des Nebelstrahles solche Teilchen erhalten, deren Größe sich einem bestimmten Mittelwert nähert. Außerdem muß bemerkt werden, daß im Falle einfacher Reflexion- und Brechungszerstreuung an größeren Tropfen der Charakter der Erscheinung vom Durchmesser unabhängig ist. Was aber die Beugung im engen Sinne des Wortes betrifft, so kann ihre Wirkung bei größeren Teilchen und für größere Ablenkungswinkel außer acht gelassen werden.

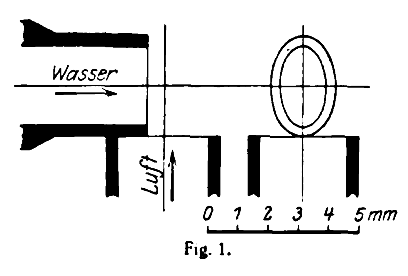


Fig. 1.

Nach einigen Vorversuchen gelang es, eine für unsere Ziele passende Zerstäubungsvorrichtung zu konstruieren. In Fig. 1 sind ihre Abmessungen in Millimeter gegeben. Die Röhren sind aus Messing. Die ver-

[1]) ZS. f. Phys. **43**, 394, 1927.
[2]) Lord Rayleigh, Phil. Mag. **47**, 375, 1899; Proc. Roy. Soc. **84**, 25, 1911.
[3]) G. Mie, Ann. d. Phys. **25**, 377, 1908.

tikale Röhre ist mit einem elektrisch betriebenen Zentrifugalluftgebläse, die horizontale mit einem Wasserbehälter verbunden. Bei der Zerstäubung werden die größeren Tropfen in der Richtung der horizontalen Röhre zur Seite geschleudert, und der aufsteigende Luftstrom führt nach oben nur kleinere Tropfen (Durchmesser von etwa 1 bis 100 μ) mit sich.

Der aufsteigende Nebelstrahl wurde mit einer 1000-HK-Nitralampe beleuchtet (da eine Bogenlampe keine genügende Konstanz der Beleuchtung geben konnte). Diese Lichtquelle konnte auf einem Kreis um den Nebelstrahl verschoben werden, wodurch die Einfallsrichtung des Lichtes geändert wurde. Die Polarisation und Intensität des gestreuten Lichtes wurde mit einem Spektrophotometer gemessen, ebenso, wie es schon im erstem Teile dieser Arbeit beschrieben ist.

Die beobachteten Werte der Polarisation P gibt die Tabelle 1. Θ ist der Winkel zwischen Primär- und Sekundärrichtung der Strahlen. Die Messungen sind für die Wellenlänge $\lambda = 550\,m\mu$ ausgeführt.

Tabelle 1.

Θ	20	30	40	50	60	70	75	80	85	90	95	100°
P . .	-0,03	-0,05	-0,06	-0,09	-0.11	-0,02	0,13	0,20	0,20	0,22	0,23	0.27

Θ	105	110	115	120	125	130	135	140	145	150	155	160°
P . .	0,32	0,23	0,18	0.30	0,37	0,40	0,52	0,42	0,25	0,30	0,05	0,00

In Fig. 2 ist die Experimentalkurve mit zwei theoretischen Kurven dargestellt. Mit R ist diejenige Kurve bezeichnet, welche der Theorie von Rayleigh entspricht. Die Werte von P für diese Kurve sind aus den von Ray[1]) für eine Tropfengröße von 2,1 μ (Teilchenumfang = 12 Wellenlängen) berechneten Intensitäten der beiden senkrecht zueinander schwingenden Komponenten des zerstreuten Lichtes erhalten. Die mit W bezeichnete Kurve gibt dagegen die Verteilung der Polarisation, welche nach Wiener[2]) für beliebige Teilchengröße aus den Fresnelschen Formeln berechnet werden kann. Wie man aus Fig. 2 sieht, sind alle zahlreichen Maxima und Minima der beiden theoretischen Kurven auf der Experimentalkurve zu finden. Jedenfalls kann dieser komplizierte Verlauf der Experimentalkurve nicht durch Beobachtungs-

---

[1]) B. B. Ray, Proc. Indian Ass. f. Cult. of Science 7, 10, 1921 (zitiert nach H. Blumer, ZS. f. Phys. 38, 304, 1926).

[2]) Chr. Wiener, Abh. d. Kaiser-Leopold-Carol. Deutsch. Akad. f. Naturf. 1907, S. 73, 1909, S. 91 (nach H. Blumer, l. c.).

fehler bedingt sein, denn eine große Zahl voneinander unabhängiger Messungsreihen, die ich ausführte, hat immer denselben Charakter der Experimentalkurve gegeben. Die Tatsache, daß das besonders ausgeprägte Maximum A_2 der Wienerschen Kurve nur schwach auf der Experimentalkurve angedeutet ist, wird dadurch erklärt, daß für diesen Wert von Θ die Wienersche Strahlung ein Intensitätsminimum hat, weshalb sie hier nur eine kleine Rolle spielt. Das Maximum A_5 dagegen tritt sehr stark hervor, weil die Intensität der Wienerschen Strahlung schon recht bedeutend ist. Somit sehen wir, daß die komplizierte Form der theoretischen Kurven hier mit dem Experiment in Einklang gebracht werden kann. Selbstverständlich wäre es aber unmöglich, eine quantitative Übereinstimmung ohne willkürliche Annahmen bezüglich der Zahl der Tropfen verschiedener Größe in dem Nebelstrahl zu finden.

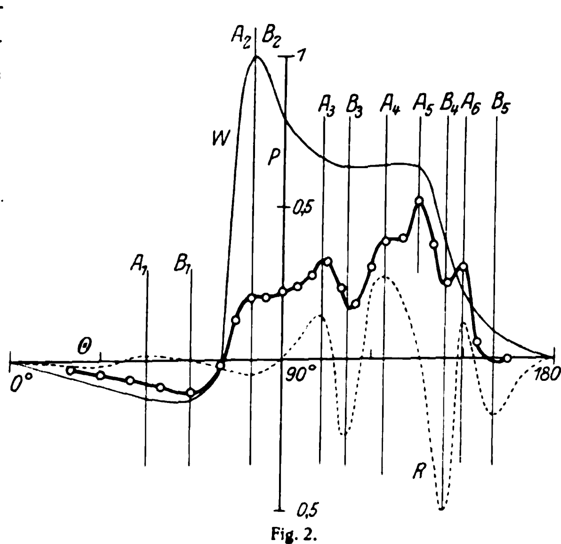


Fig. 2.

Ebenso wie die Polarisation weist auch die Intensität des zerstreuten Lichtes eine gewisse Übereinstimmung mit der Theorie auf, Tabelle 2 gibt die Werte der Intensität i_2 der parallel zur Visionsebene schwingenden Komponente in willkürlichen Einheiten ($\lambda = 550\,m\mu$).

Tabelle 2.

Θ	30	40	45	50	55	60	65	70	75	80	85	90°
i_2 . .	1020	528	400	326	244	168	92,0	40,8	35,2	18,6	13,6	12,2

Θ	95	100	105	110	115	120	125	130	135	140	145°
i_2 . .	9,8	11,0	11,0	12,6	10,6	9,4	12,8	17,5	19,6	20,0	34,0

Fig. 3 stellt die Experimentalkurve den nach Rechnungen von Ray und Wiener konstruierten Kurven R und W gegenüber. Die Werte von

i_2, die bei Wiener entnommen sind, sind hier mit 2000 multipliziert, um einen besseren Vergleich der Kurven zu ermöglichen. Die Kurven sind dabei für Werte von $\Theta < 65^0$ in einem 50fach kleineren Maßstab aufgetragen. Man sieht auch hier eine gewisse Analogie zwischen der Theorie und dem Experiment.

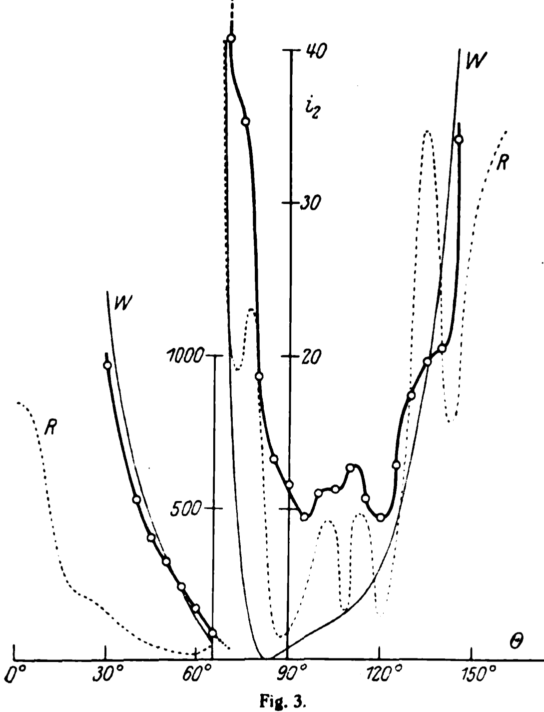


Fig. 3.

Aus Fig. 3 ist ersichtlich, daß für kleine Werte von Θ die Wienersche Strahlung die Hauptrolle spielt. In diesem Falle muß aber bei allen Brechungskoeffizienten das zweimal gebrochene Licht besonders stark sein. Dies Licht ist immer negativ polarisiert. Somit muß man bei Nebeln von verschiedenen Stoffen und genügender Tropfengröße immer bei kleinen Θ eine negative Polarisation erhalten. Diese Tatsache sei z. B. illustriert durch die Messungen an einem Nebelstrahl, der durch Zerstäubung von Maschinenöl erhalten wurde (Brechungskoeffizient 1,5), Tabelle 3 gibt entsprechende Zahlen ($\lambda = 550$ mμ).

Tabelle 3.

Θ	30	40	50	60	70	130	145°
P . . .	— 0,05	— 0,05	—0,05	— 0,03	— 0,01	0,22	0,12
i_2 . . .	308	238	136	92	44	—	—

Zum Schlusse danke ich Herrn Prof. N. E. Uspenski bestens für sein liebenswürdiges Entgegenkommen und Interesse an meinen Arbeiten.

Moskau, Physikalisches Institut d. Techn. Hochschule, April 1927.

Molekulare Lichtzerstreuung in festen Körpern. I.

Lichtzerstreuung im kristallinischen Quarz und ihre Temperaturabhängigkeit[1]).

Von **Gr. Landsberg** in Moskau.

Mit 4 Abbildungen. (Eingegangen am 16. Mai 1927.)

Die Lichtzerstreuung im kristallinischen Quarz wurde untersucht und ihre Abhängigkeit von der Temperatur als ein Beweis des molekularen Charakters des Prozesses gedeutet.

Die Frage nach der molekularen Lichtzerstreuung wurde seit Lord Rayleigh mehrfach behandelt. Theoretisch ist sichergestellt, daß dieser Effekt auf Dichteschwankungen zurückgeführt werden muß[2]). Es liegt also nahe, einen Zusammenhang zwischen dem Mechanismus der molekularen Lichtzerstreuung in festen Körpern und der Debyeschen Auffasung der spezifischen Wärme anzunehmen[3]). Dieser Zusammenhang macht die Frage nach der Lichtzerstreuung in festen Körpern besonders interessant.

Durch die bekannten Untersuchungen von Cabannes, Strutt, Gans, Raman und seinen Mitarbeitern und von anderen wurde die Frage nach der Lichtzerstreuung in Gasen und Flüssigkeiten, wenigstens in ihren wesentlichsten Zügen, beantwortet. Die Lichtzerstreuung in festen Körpern wurde dagegen experimentell ganz wenig untersucht. In einem kurzen Ansatz teilte Strutt[4]) einige Beobachtungen am Quarzkristall mit und sprach dabei die Vermutung aus, daß der beobachtete Effekt von fremden Beimengungen abhängt. In einer kurzen Note suchte Raman[5]) die Ergebnisse von Strutt als echte molekulare Lichtzerstreuung zu deuten. Raman hat auch selbst einige Beobachtungen über diesen Effekt angestellt, die er in seinem Buche mitteilt[6]).

Unter diesen Umständen scheint es uns lohnend, das Problem der Lichtzerstreuung in festen Körpern experimentell wieder aufzunehmen.

§ 1. Beobachtungen über die Lichtzerstreuung in einem Quarzkristall. Die wichtigste Bedingung, deren Einhaltung für den

---

[1]) Vorgetragen am 5. Russischen Physikertage (Dezember 1926).

[2]) H. A. Lorentz, Les théories statistiques en thermodynamique 1916, S. 42.

[3]) L. Brillouin, Ann. de phys. **17**, 88—120, 1922.

[4]) R. J. Strutt, Proc. Roy. Soc. (A) **95**, 476, 1919.

[5]) C. V. Raman, Nature **109**, 42, 1922.

[6]) Derselbe, Molecular Diffraction of Light, Calcutta 1922, Kap. VI, S. 76 u. ff. Siehe auch R. Gans, Ann. d. Phys. **77**, 323, 1925.



Erfolg von Untersuchungen dieser Art notwendig ist, ist, wie bekannt, eine strenge Begrenzung des Lichtbündels und eine vollständige Beseitigung jedes fremden Lichtes. Als besonders geeignete Lichtquelle erwies sich die Punktlichtlampe. Obwohl ihre Integralintensität (ich arbeitete mit einer Lampe von Ediswan, 100 K) viel geringer ist als diejenige einiger anderer Lichtquellen (Quarz- oder Kohlenbogenlampe), kann sie jedoch viel besser ausgenutzt werden.

Das Versuchsschema ist aus der Fig. 1 ersichtlich. P Punktlichtlampe, Ediswan, 100 K. L_1 erstes Objektiv, $d = 4$ cm, $f = 8$ cm. L_2 zweites Objektiv, $d = 11{,}5$ cm, $f = 36$ cm mit Diaphragma in D.

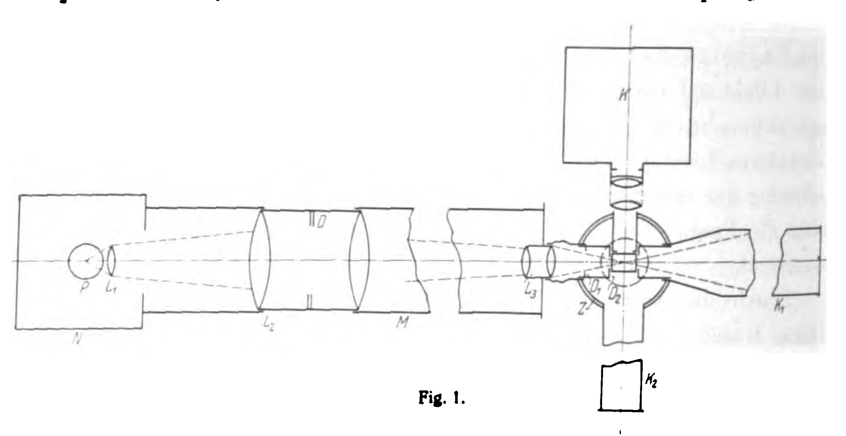


Fig. 1.

L_3 drittes Objektiv, $d = 4$ cm, $f = 8$ cm. Z ein Messinggefäß, in dem sich der untersuchte Kristall ($3{,}5 \times 3{,}5 \times 2{,}5$ cm^3) befindet. Mit Stromheizung und Gasflamme läßt sich die Temperatur des Gefäßes ganz langsam bis auf 500° abs. bringen. D_1 und D_2 die Diaphragmen, welche die Anordnung gegen fremdes Licht schützen und ein sehr scharfes Lichtbündel ausschnitten. K_1 erster schwarzer Hohlkörper zur Absorption des durchgehenden Lichtes. K_2 zweiter schwarzer Hohlkörper, welcher als Untergrund dient. K photographische Kamera zur Aufnahme des zerstreuten Lichtbündels. N Holzkamera für die Lampe. M Leitungsröhren, welche die Objektive verbinden.

Sämtliche Apparate und Leitungsröhren waren innen mit schwarzem Sammet überzogen oder mit Lampenruß geschwärzt.

In einem dunklen Raume und mit ausgeruhtem Auge kann man mit dieser Apparatur die Spur des Lichtbündels in einem ganz durchsichtigen und klaren Quarzkristalle mühelos erkennen. Mittels einer besonders hergestellten, sehr lichtstarken Kamera wurde eine vergrößerte Aufnahme

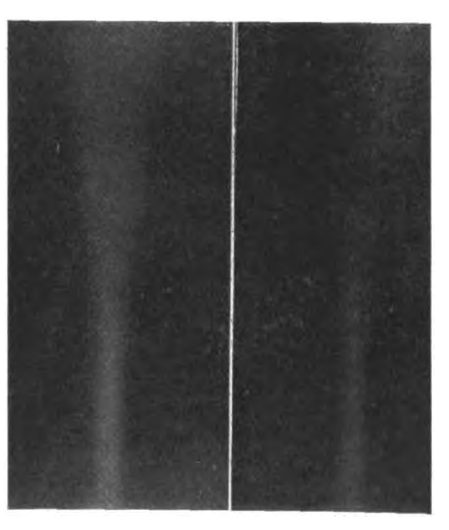
dieses Lichtbündels erhalten (siehe Fig. 2). Ein zweites Quarzstück zeigte ungefähr dasselbe Bild.

§ 2. Einfluß der Temperatur. Um einen sicheren Beweis zu haben, daß der beobachtete Effekt in Wirklichkeit ein molekularer ist und nicht durch fremde Beimengungen bedingt wird, versuchte ich die bis jetzt nicht untersuchte Abhängigkeit der Intensität des zerstreuten Lichtes von der Temperatur festzustellen. Wenn wir es nämlich mit molekularer Lichtzerstreuung zu tun haben, wird die Intensität des zerstreuten Lichtes durch die wohlbekannte Formel ausgedrückt:

$$J = \frac{2\pi^2 . R . T . \varkappa}{N \lambda^4} n^2 \cdot \varepsilon^2 \cdot \left(\frac{\partial n}{\partial \varepsilon}\right)^2,$$

wo $\varkappa$ die Kompressibilität, n den Brechungsexponenten bezeichnen und R, T, N, λ die gewöhnliche Bedeutung haben.

$\varkappa$ und $n^2 \cdot \varrho^2 \left(\frac{\partial n}{\partial \varepsilon}\right)^2$ ändern sich bei Steigerung der Temperatur nur ganz wenig (weniger als 1 % auf 200°). Dementsprechend muß J linear mit der absoluten Temperatur zunehmen; bei Erwärmung auf ein paar Hundert Grad sollte diese Intensitätszunahme der Beobachtung leicht zugänglich werden. Um das Zerspringen des ziemlich großen Kristalls bei der Erwärmung bis etwa 500° abs. zu vermeiden, muß man diese Operation ganz vorsichtig ausführen. Bei meinen Versuchen dauerte der gesamte Erwärmungsprozeß $1^1/_2$ bis 2 Stunden.



1 b — $t = 300$ sec, $T = 490^0$ abs. 1 a — $t = 300$ sec, $T = 290^0$ abs.

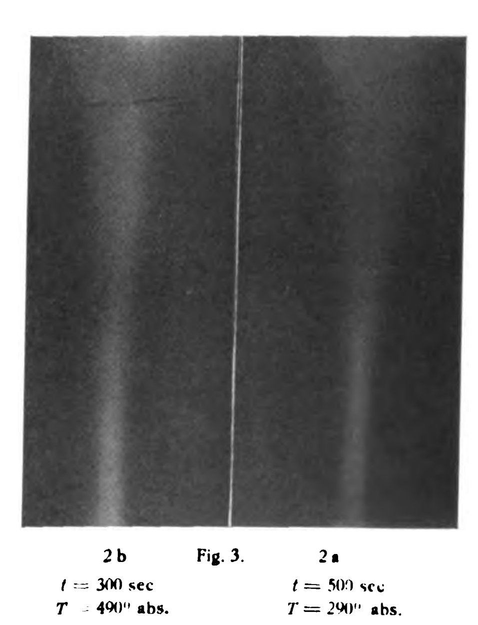
Fig. 2.

§ 3. Ergebnisse. Die photographischen Aufnahmen des zerstreuten Lichtbündels vor, während und nach der Erwärmung wurden mehrmals ausgeführt, wobei sich stets eine regelmäßige Intensitätssteigerung mit der Temperaturzunahme zeigte, welche ganz roh als proportional der absoluten Temperatur geschätzt werden kann, was auch aus den hier wiedergegebenen Photographien Nr. 1 a, b und Nr. 2 a, b (Fig. 2 und 3)



ersichtlich ist. Die Photographien wurden auf Ilford extra-sensitiv Platten aufgenommen, und für jedes Paar wurden zwei benachbarte Teile von einer großen zerschnittenen Platte benutzt. Die Entwicklung jedes Paares erfolgte gleichzeitig im selben Trog mit Hydrochinonentwickler und dauerte 6 Minuten bei 17° C.

Die Photographien Nr. 1 (Fig. 2) entsprechen einer Expositionszeit von 300 sec, die Temperatur des Kristalls war 290° abs. (Nr. 1 a) und 490° abs. (Nr. 1 b). Die Expositionszeiten für Nr. 2 (Fig. 3) waren bzw. 500 sec bei 290° abs. (Nr. 2 a) und 300 sec bei 490° abs. (Nr. 2 b). Ich



2 b Fig. 3. 2 a

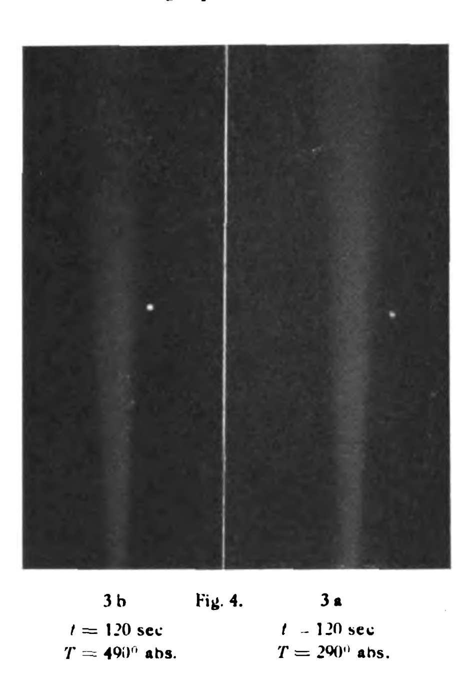
$t = 300$ sec $T = 490°$ abs. $t = 500$ sec $T = 290°$ abs.

versuchte auf diese Weise die Intensitätsvermehrung, welche durch die Erwärmung bedingt war, durch eine Verminderung der Expositionszeit zu kompensieren. Die Photographien zeigen deutlich, daß

1. die Intensität des zerstreuten Lichtes mit der Temperatur des Kristalls steigt (Nr. 1);
2. die Intensität des zerstreuten Lichtes der absoluten Temperatur des Kristalls ungefähr proportional ist.

Die Photographien Nr. 3 (Fig. 4) geben einen Kontrollversuch wieder, welcher mit einem Würfel aus gewöhnlichem Spiegelglas ausgeführt wurde. Dieser Glaswürfel, welcher dieselben Dimensionen wie der Quarz-

kristall hat, zerstreut ungefähr hundertmal mehr Licht als Quarz. Daraus folgt zweifellos, daß dieser Effekt von Inhomogenitäten des Glases abhängt und mit der Molekularzerstreuung, bis vielleicht auf wenige Prozente, nichts zu tun hat. Um diese Aufnahme bequem machen zu können, wurde die Intensität der Lampe mittels entsprechender Diaphragmen abgeschwächt. Die Photographien Nr. 3 wurden bei einer Expositions-



3 b Fig. 4. 3 a

$t = 120$ sec $t = 120$ sec

$T = 490^0$ abs. $T = 290^0$ abs.

zeit von 120 sec und bei den Temperaturen 290° abs. (Nr. 3a) und 490° abs. (Nr. 3b) aufgenommen und zeigen keine merklichen Intensitätsunterschiede.

Ein Teil des Lichtes, welches vom Glas ausgeht, ist Phosphoreszenzlicht; aber seine Intensität ist viel geringer als die Intensität des zerstreuten Lichtes, worüber man durch Abschätzung des unpolarisierten Teiles ein Urteil gewinnen kann. Das Licht, welches vom Quarzkristall zerstreut wurde, zeigt keine merkliche Polarisation, was leicht verständlich ist. Das Quarzstück, welches mir zur Verfügung stand, war nämlich quer zur Hauptachse geschnitten: zerstreutes polarisiertes Licht mußte deshalb durch eine dicke Schicht eines doppelbrechenden Mediums hindurchgehen und verwandelte sich dabei in elliptisch-polarisiertes; und da das Lichtbündel etwa 4 mm breit war, so mußte es in seinen verschiedenen

Teilen zu Ellipsen verschiedener Exzentrizität und Orientierung Anlaß geben. Man wird also schließlich vollständige Depolarisation erwarten können.

Zusammenfassung: Die in dieser Arbeit festgestellte Tatsache der ungefähr proportionalen Abhängigkeit der Intensität der Lichtzerstreuung im Quarz von der absoluten Temperatur betrachte ich als einen Beweis des molekularen Charakters dieser Zerstreuung.

Eine quantitative Untersuchung der Intensität des zerstreuten Lichtes und ihrer Abhängigkeit von der Temperatur ist im Gange.

Die vorliegende Arbeit wurde im Institut für theoretische Physik der 1. Universität Moskau ausgeführt. Dem Direktor des Instituts, Herrn Professor L. Mandelstam, möchte ich auch an dieser Stelle für die Überlassung des Themas und für sein ständiges Interesse und seine wertvollen Ratschläge meinen innigsten Dank aussprechen.

Nachtrag bei der Korrektur. Quantitative Beobachtungen, welche im Gange sind, zeigen, daß im untersuchten Kristall ungefähr 25 % der zerstreuten Intensität durch Unhomogenitäten bedingt sind, während die übrigen 75 % auf die Molekularzerstreuung fallen. Der letztere Anteil steigt mit der Temperatur linear.

Moskau, Institut f. theoret. Physik d. 1. Universität, 10. Mai 1927.

Zur Theorie des Comptoneffekts. II.

Von **Gregor Wentzel** in Leipzig.

(Eingegangen am 26. Mai 1927.)

Durch Berücksichtigung der inneratomaren Interferenzen der Streustrahlung wird eine genauere Schätzung der Intensitäten der verschobenen und der unverschobenen Linie versucht.

§ 1. Die Streuung am einzelnen Elektron. Im ersten Teil dieser Arbeit[1]) wurde die nach größeren Wellenlängen verschobene (Comptonsche) Streustrahlung als das kontinuierliche Spektrum gedeutet, das (nach den Untersuchungen von Smekal, Kramers und Heisenberg zur Dispersionstheorie) emittiert wird, wenn das streuende Elektron während des Streuprozesses auf ein Niveau des kontinuierlichen Eigenwertbereiches hinaufgehoben wird, d. h. wenn es als freies „Rückstoßelektron“ weggeht. Durch Einführung des Strahlungsdruckes in die Kramers-Heisenbergsche Dispersionsformel konnte gezeigt werden, daß jenes kontinuierliche Spektrum ein ziemlich scharfes Maximum hat, wenn die kinetische Energie des Rückstoßelektrons groß gegen dessen Bindungsenergie ist; der Abstand dieses Maximums von der normalen Streulinie ergab sich gleich dem von der Lichtquantentheorie geforderten und empirisch bestätigten Werte.

Die Intensitätsverhältnisse ließen sich besonders leicht übersehen im Grenzfalle weicher Röntgenstrahlen. In diesem Falle, auf den wir uns auch hier beschränken wollen, ließ sich das streuende elektrische Moment, welches dem Übergang des Elektrons vom n-ten zum m-ten Zustand entspricht, angenähert folgendermaßen schreiben[2]):

$$\mathfrak{d}_{nm} = \mathfrak{d}_0 \cdot \varepsilon_{nm} \cdot e^{2\pi i \left(\nu - \frac{E_m - E_n}{h}\right) t}, \tag{1}$$

[1]) G. Wentzel, ZS. f. Phys. **43**, 1, 1927.

[2]) Wie in Teil I, § 4, lassen wir den variabel polarisierten Anteil der Streustrahlung — das zweite Glied der Formel I (8) bzw. (8 a) — beiseite. Der damit begangene Fehler dürfte bei unserer Rechengenauigkeit nicht ins Gewicht fallen, zumal die Streustrahlung erfahrungsgemäß nahezu vollständig parallel polarisiert ist. — Die Herren W. Gordon und W. Pauli machten mich freundlichst darauf aufmerksam, daß die Formel (2b) in Teil I für das retardierte Moment nicht ganz korrekt ist. Im Integranden muß noch ein Faktor $1 - (\mathfrak{n}^* \mathfrak{v})/c$ eingefügt werden, d. h. es muß statt I (2b) heißen:

$$\mathfrak{Q}_{ns} = \int dS\, e^{i\varkappa^* (\mathfrak{n}^* \mathfrak{r})}\, \mathfrak{r} \left\{ u_n u_s - \frac{h}{4\pi i m c} \left[(\mathfrak{n}^* \operatorname{grad} u_n) u_s - (\mathfrak{n}^* \operatorname{grad} u_s) u_n \right] \right\}.$$

Für unsere Rechnungen ist das Zusatzglied belanglos. (Anm. b. d. Korr.)



wo $\mathfrak{d}_0$ die Amplitude der erzwungenen Schwingung ist, die ein Elektron nach der klassischen Theorie im Lichtfelde ausführt, und wo

$$\varepsilon_{nm} = \int dS \, . \, e^{i(\varkappa \mathfrak{n} - \varkappa^* \mathfrak{n}^*, \mathfrak{r})} u_n u_m \tag{2}$$

$[u_n, u_m$ = Eigenfunktionen, $\varkappa = \frac{2\pi}{c}\nu$, $\varkappa^* = \frac{2\pi}{c}\left(\nu - \frac{E_m - E_n}{h}\right)$, $\mathfrak{n}, \mathfrak{n}^*$ = Richtung des Primär- bzw. Sekundärstrahls, vgl. Teil I, Gleichung (1), (2), (5), (13)].

Betrachten wir zunächst, wie im ersten Teil, die Streuung eines einzelnen Elektrons, so ist die Intensität J der normalen Streulinie $m = n$:

$$J = J_0 \, . \, \varepsilon_{nn}^2 = J_0 \cdot \left[\int dS \, e^{i\varkappa(\mathfrak{n} - \mathfrak{n}^*, \mathfrak{r})} u_n^2\right]^2, \tag{3}$$

wo J_0 die klassische Streuintensität bedeutet. Den Faktor ε_{nn}^2 kann man physikalisch als einen Interferenzfaktor deuten; da nämlich u_n^2 formal als Dichte der elektrischen Ladungsverteilung des Elektrons interpretiert werden kann (Schrödinger), und da $\varkappa(\mathfrak{n} - \mathfrak{n}^*, \mathfrak{r})$ die relativen Phasendifferenzen der in den verschiedenen Volumelementen dS gestreuten Strahlen darstellt, kann ε_{nn} als resultierende Amplitude der an einem räumlich ausgedehnten Elektron gebeugten Strahlung aufgefaßt werden. Wie wir im ersten Teil ausgerechnet haben und wie man auch anschaulich ohne weiteres einsieht, wird $\varepsilon_{nn} \simeq 1$, d. h. $J_{nn} \simeq J_0$ sein, solange die Wellenlänge des Lichtes groß ist gegen die Dimensionen des „Elektrons", d. h. des Atoms; im entgegengesetzten Grenzfalle aber wird sich die Streustrahlung infolge der kontinuierlichen „Ladungsverteilung" vollkommen durch Interferenz vernichten. Dieses Resultat hat auch J. A. Stratton[1]) für den Fall des H-Atoms durch eine eingehende Rechnung abgeleitet; er hat aber fälschlicherweise daraus geschlossen, daß die gesamte Streustrahlung bei kurzen Wellen verschwinden müsse. Dagegen geht gerade bei diesen harten Strahlen die Hauptintensität in die verschobene Streustrahlung, d. h. in die Compton-Linie, und diese hat Stratton außer Betracht gelassen. In der Tat, numerieren wir auch die infinitesimalen Bereiche ΔE des kontinuierlichen Termspektrums mit laufenden Indizes m, so ergibt sich die Gesamtintensität der Streustrahlung durch Summation über alle Eigenwerte m (diskrete und kontinuierliche) zu

$$\sum_m J_{nm} = J_0 \cdot \sum_m |\varepsilon_{nm}|^2 = J_0 \cdot 1, \tag{4}$$

d. h. gleich der klassischen Intensität, wie man leicht aus (2) mit Hilfe der Vollständigkeitsrelation für die Eigenfunktionen u_m ableitet (vgl. I,

[1]) J. A. Stratton, Phys. ZS. 28, 316, 1927.

S. 785). Verschobene und unverschobene Strahlung geben demnach zusammen die klassische Intensität; Strattons Vermutung, daß die empirisch festgestellte Abnahme des Streukoeffizienten bei kurzen Wellen mit jener Interferenzerscheinung zusammenhängt, ist also unrichtig; für die unternormale Streuung sind vielmehr die Faktoren verantwortlich, die aus der Theorie der Streuung von sehr harten Strahlen (γ-Strahlen) bekannt sind[1]) und die bisher nur für die Streuung am freien Elektron haben berechnet werden können.

§ 2. Die inneratomaren Interferenzen. Besitzt das streuende Atom mehrere Elektronen, so wirkt bekanntlich als streuendes Moment die geometrische Resultierende der von den verschiedenen Elektronen ausgeführten erzwungenen Schwingungen (1), also $\sum\limits_n \mathfrak{d}_{nm}$, wenn wir den Index n auf die Quantenzustände der einzelnen Elektronen beziehen.

Für die normale Streulinie erhält man demnach:

$$\sum_n \mathfrak{d}_{nn} = \mathfrak{d}_0 \cdot e^{2\pi i \nu t} \cdot \sum_n \varepsilon_{nn}. \tag{1a}$$

$$J_{\text{norm.}} = J_0 \cdot \Big(\sum_n \varepsilon_{nn}\Big)^2 = J_0 \cdot \Big[\int dS \cdot e^{i\varkappa(\mathfrak{n}-\mathfrak{n}^*,\,\mathfrak{r})} \cdot \sum_n u_n^2\Big]^2. \tag{3a}$$

Auch hier kann J/J_0 als Interferenzfaktor gedeutet werden, wobei $\sum\limits_n u_n^2$ als elektrische Ladungsverteilung zu nehmen ist, in Übereinstimmung mit der Schrödingerschen Deutung dieser Größe[2]). Aus (3a) folgt beispielsweise, daß die normale Streustrahlung von N Elektronen, die sich im gleichen Zustand n befinden, immer proportional N^2 ist (z. B. $N = 2$ für die K-Schale). $(\sum\limits_n \varepsilon_{nn})^2$ vertritt also den sogenannten Atomformfaktor der klassischen Streuungstheorie (vgl. § 4). Bei der Streuung nach vorn ($\mathfrak{n}^* \cong \mathfrak{n}$) wird

$$\sum_n \varepsilon_{nn} = \sum_n \int dS\, u_n^2 = \sum_n 1$$

einfach gleich der Gesamtzahl Z der Elektronen, die Intensität also gleich $J_0 \cdot Z^2$. Bei harten Strahlen, deren Wellenlänge klein gegen den Atomradius ist ($\varkappa |\mathfrak{r}| \gg 1$), wird jedoch — zum Unterschied von der klassischen Theorie — die gesamte normale Streustrahlung durch Interferenz vernichtet, eben wieder wegen des kontinuierlichen Charakters der Ladungsverteilung $\sum\limits_n u_n^2$ (vgl. § 1).

---

[1]) Vgl. den Bericht von H. Kallmann und H. Mark in den Erg. d. ex. Naturwiss., Bd. 5, 1926, Abschnitt VII und XI.

[2]) Vgl. E. Schrödinger, Ann. d. Phys. **81**, 109, 1926, § 7, S. 134.

Doch sorgt auch hier wiederum der Comptoneffekt dafür, daß bei harten Strahlen die Aussagen der klassischen Theorie qualitativ erhalten bleiben. Die verschobene Strahlung ist nämlich als kontinuierliches Spektrum inkohärent; die Wahrscheinlichkeit, daß zwei elementare Sekundärstrahlen genau gleicher Wellenlänge zur Interferenz gelangen, ist unendlich gering; von Schwankungen abgesehen addieren sich also die Amplitudenquadrate[1]). Da nun nach § 1 für jedes einzelne Elektron die verschobene Intensität gleich J_0 minus der normalen Intensität $J_0 \cdot \varepsilon_{nn}^2$ ist, folgt für das Gesamtatom

$$J_{\text{versch.}} = J_0 \cdot \sum_n (1 - \varepsilon_{nn}^2) = J_0 \cdot \left(Z - \sum_n \varepsilon_{nn}^2\right). \tag{4a}$$

Im Grenzfall kurzer Wellen, wo $\varepsilon_{nn} \cong 0$ (außer für kleinste Streuwinkel), wird folglich:

$$J_{\text{versch.}} \cong J_0 \cdot Z, \qquad J_{\text{norm.}} \cong 0. \tag{5}$$

Dagegen im Grenzfall langer Wellen, wo $\varkappa \cong 0$, $\varepsilon_{nn} \cong 1$:

$$J_{\text{versch.}} \cong 0, \qquad J_{\text{norm.}} \cong J_0 \cdot Z^2. \tag{6}$$

Im Übergangsgebiet ist zu beachten, daß ε_{nn} mit wachsendem Streuwinkel Θ abnimmt; es wird demnach bei großen Θ eher (5), bei kleinen eher (6) gelten. Da für $\Theta = 0$ ($\mathfrak{n}^* = \mathfrak{n}$) immer $\varepsilon_{nn} = 1$ ist (s. oben), ist immer in einem gewissen Kegel um die Primärrichtung der Grenzfall (6) realisiert; die Öffnung dieses Kegels entspricht natürlich in ihrer Größenordnung und ihrer Abhängigkeit von Wellenlänge und Atomdimensionen völlig den Formeln der Debyeschen Theorie der inneratomaren Interferenzen. Man sieht also, daß bezüglich der Summe von verschobener und unverschobener Intensität die Aussagen der klassischen Theorie qualitativ bestehen bleiben. Zugleich aber erkennt man, daß inneratomare Interferenzen und Comptoneffekt in der neuen Quantentheorie nicht mehr getrennt behandelt werden dürfen, sondern ein einheitliches Problem darstellen. Tatsächlich ist ja auch Compton gerade anläßlich seiner Untersuchungen über Interferenzen an räumlich ausgedehnten Elektronen zu seiner grundlegenden Entdeckung gelangt.

§ 3. Das Intensitätsverhältnis der beiden Comptonlinien. Zur numerischen Durchrechnung wählen wir als theoretisch möglichst gut definierten Fall die Streuung von Mo K_α-Strahlung ($\lambda = 0{,}708$ Å) an Al ($Z = 13$). Bei Al sind die Bahnen der zehn K- und L-Elektronen

---

[1]) Vgl. auch die Experimente von Kallmann und Mark, ZS. f. Phys. 36, 120, 1926.

wohlbekannt und die drei äußeren Elektronen können als praktisch frei angesehen werden. Die Intensitäten von normaler und verschobener Linie sind in diesem Falle von gleicher Größenordnung; das Intensitätsverhältnis ist für sieben verschiedene Streuwinkel zwischen 60° und 150° gemessen[1]).

Die Eigenfunktionen u_n approximieren wir durch die Wasserstoffeigenschwingungen:

$$u_{1,0,0} = \frac{1}{\sqrt{\pi a^3}} \cdot e^{-\frac{r}{a}}, \tag{7}$$

$$u_{2,0,0} = \frac{1}{\sqrt{8\pi a^3}} \cdot e^{-\frac{r}{2a}} \left(\frac{r}{2a} - 1\right), \tag{8}$$

$$u_{2,1,-1} = \frac{1}{\sqrt{8\pi a^3}} e^{-\frac{r}{2a}} \cdot \frac{r}{2a} \cdot \{c_{11} \cos\vartheta + c_{12} \sin\vartheta \sin\varphi + c_{13} \sin\vartheta \cos\varphi\}, \tag{9}$$

$$u_{2,1,0} = \frac{1}{\sqrt{8\pi a^3}} e^{-\frac{r}{2a}} \cdot \frac{r}{2a} \cdot \{c_{21} \cos\vartheta + c_{22} \sin\vartheta \sin\varphi + c_{23} \sin\vartheta \cos\varphi\}, \tag{10}$$

$$u_{2,1,1} = \frac{1}{\sqrt{8\pi a^3}} e^{-\frac{r}{2a}} \cdot \frac{r}{2a} \cdot \{c_{31} \cos\vartheta + c_{32} \sin\vartheta \sin\varphi + c_{33} \sin\vartheta \cos\varphi\}, \tag{11}$$

$$a = \frac{h^2}{4\pi^2 m e^2} \cdot \frac{1}{Z}. \tag{12}$$

Die Zahlen c_{ik} sind die Koeffizienten einer orthogonalen Substitution, welche die Orientierung des Atoms gegen das feste Koordinatensystem r, ϑ, φ darstellt. Aus der kohärenten Intensität $(\sum_n \varepsilon_{nn})^2$ (3a) heben sich die c_{ik} heraus, da die Gesamtladung $\sum_n u_n^2$ bei abgeschlossenen Schalen zentralsymmetrisch ist. Dagegen müssen wir in der inkohärenten Intensität $(\sum_n \varepsilon_{nn}^2)$ (4a) über alle Orientierungen des Atoms mitteln, wobei jeweils

$$\overline{c_{ii}^4} = \frac{1}{5}, \quad \overline{c_{ii}^2 c_{ik}^2} = \frac{1}{15} \quad (i \neq k)$$

ist. Bei der Ausführung der Volumintegrale (2) ist es zweckmäßig, die Achse des festen Polarkoordinatensystems r, ϑ, φ in die Richtung des Vektors $\varkappa \mathfrak{n} - \varkappa^* \mathfrak{n}^*$ zu legen. Für ein K-Elektron erhält man, wie schon in I (14) angegeben:

$$\varepsilon_{11} = \frac{1}{\left(1 + \frac{\alpha^2}{4}\right)^2}, \tag{13}$$

[1]) Y. H. Woo, Phys. Rev. **27**, 119, 1926.

wo (wegen $\varkappa^* = \varkappa$)

$$\alpha = a\,|\varkappa\mathfrak{n} - \varkappa^*\mathfrak{n}^*| = a\varkappa\,|\mathfrak{n} - \mathfrak{n}^*| = \frac{4\pi a}{\lambda}\cdot\sin\frac{\Theta}{2} \tag{14}$$

dieselbe Zahl ist, die auch in der Debyeschen Theorie der inneratomaren Interferenzen eine Rolle spielt. Für die L-Elektronen geben wir nur die Mittelwerte von ε_{nn} und ε_{nn}^2 für die vier verschiedenen Eigenschwingungen (8), (9), (10), (11) an, die ja je zweimal in der vollbesetzten Achterschale realisiert sind:

$$\overline{\varepsilon_{22}} = \frac{(1-\alpha^2)\left(1-\frac{\alpha^2}{2}\right)}{(1+\alpha^2)^4}, \tag{15}$$

$$\overline{\varepsilon_{22}^2} = \frac{1 - 3\alpha^2 + \frac{32}{5}\alpha^4 - 3\alpha^6 + \alpha^8}{(1+\alpha^2)^8}. \tag{16}$$

Durch Einsetzen dieser Werte in (3a) und (4a) erhält man die gesuchten Intensitäten:

$$J_{\text{norm.}} = J_0\,(2\,\varepsilon_{11} + 8\,\overline{\varepsilon_{22}})^2, \tag{17}$$

$$J_{\text{versch.}} = J_0\,(13 - 2\,\varepsilon_{11}^2 - 8\,\overline{\varepsilon_{22}^2}). \tag{18}$$

Die folgende Tabelle 1 enthält die für vier verschiedene Streuwinkel berechneten Werte von α^2, $J_{\text{norm.}}$, $J_{\text{versch.}}$ und die berechneten sowie die von Woo (l. c.) beobachteten Intensitätsverhältnisse:

$$i = \frac{J_{\text{versch.}}}{J_{\text{norm.}}}. \tag{19}$$

Tabelle 1.

Θ	60°	90°	120°	150°
α^2	0,128	0,247	0,372	0,456
$J_{\text{norm.}}/J_0$.	35,0	15,7	8,0	5,6
$J_{\text{versch.}}/J_0$	8,8	10,6	11,1	11,4
$i_{\text{ber.}}$ . . .	0,25	0,67	1,41	2,05
$i_{\text{beob.}}$ . .	0,46	0,91 [1]	1,45	2,52

Die Übereinstimmung ist nicht schlechter als erwartet werden kann. Die berechneten i-Werte kommen zwar überall zu klein heraus; aber man erhält bereits zu große i, wenn man nur die Bahnradien a (12) statt mit der wahren Atomnummer Z mit einer „effektiven“ Kernladung berechnet, die um wenige Einheiten „abgeschirmt“ ist. Rechnet man z. B. die Bei-

[1] P. A. Ross gibt hierfür 0,7 an (Phys. Rev. 26, 282, 1925).

träge der L-Schale mit einer effektiven Kernladung 8 bis 9 statt 13, was ungefähr dem wahren Ionenradius von Al^{+++} entsprechen dürfte, so kommt $i_{\text{ber.}}$ rund doppelt so groß wie $i_{\text{beob.}}$ heraus.

Das ist aber auch etwa gerade das, was man erwarten muß in Anbetracht des Umstandes, daß die spektroskopische Abgrenzung der verschobenen und unverschobenen Intensität keineswegs unserer theoretischen Definition entspricht. Nach letzterer bedeutet nämlich $J_{\text{norm.}}$ lediglich die Intensität der scharfen Linie $\nu^* = \nu$, und $J_{\text{versch.}}$ den ganzen Rest des Streuspektrums. Dieses ist aber nach Teil I, § 3 nur dann praktisch in der Comptonlinie konzentriert, wenn die Bindungsenergie des streuenden Elektrons klein gegen die kinetische Energie des Rückstoßelektrons ist oder, was auf dasselbe hinausläuft, wenn $\alpha^2 \gtrsim 1$, $i \ll 1$ wird. In dem hier behandelten Falle, wo $i \sim 1$ ist, wird sicher ein erheblicher Bruchteil der verschobenen Intensität außerhalb der unmittelbaren Nähe des Maximums der Comptonlinie zu liegen kommen und als kontinuierlicher Untergrund nicht mitgemessen sein; von der zwischen beiden Linien gelegenen Intensität mag sogar ein Teil zur unverschobenen Intensität gerechnet worden sein. Darüber kann nur eine genauere Untersuchung der theoretischen Intensitätsverteilung im verschobenen Spektrum entscheiden; doch dürfte diese erst möglich sein, wenn der Einfluß der Abschirmung auf die Ladungsverteilung $\sum u_n^2$ genauer bekannt ist.

Besser übersieht man diese Verhältnisse in den Messungen, die Kallmann und Mark [1]) mit Zn $K\alpha$-Strahlung ($\lambda = 1{,}437$ Å) an Li ($Z = 3$) angestellt haben. In diesem Falle ergeben die Formeln (15) bis (19) rund dreimal größere i-Werte als Kallmann und Mark angeben. Da aber die Bindungsenergie der Li K-Elektronen in diesem Falle von derselben Größenordnung wie die Rückstoßenergie ist, stellt die von diesen beiden Elektronen gestreute verschobene Intensität sicher nur ein völlig verwaschenes kontinuierliches Spektrum dar [vgl. Teil I, Gleichung (12)]. Was Kallmann und Mark als verschobene Intensität gemessen haben, ist offenbar (vgl. die Reproduktionen ihrer Aufnahmen, Fig. 5, l. c., S. 129) die über jenen kontinuierlichen Untergrund gelagerte, relativ scharfe Comptonlinie, die von dem beinahe freien Valenzelektron (bzw. Leitungselektron) emittiert wird; diese sollte also etwas weniger als die klassische Intensität J_0 haben. Andererseits wird [vgl. (17)]

$$J_{\text{norm.}} = J_0 \cdot 4\,\varepsilon_{11}^2,$$

[1]) H. Kallmann und H. Mark, ZS. f. Phys. **36**, 120, 1926.



folglich:
$$i = \frac{1}{4}\varepsilon_{11}^{-2} = \frac{1}{4}\left(1 + \frac{\alpha^2}{4}\right)^4. \qquad (20)$$

Berechnete und beobachtete[1]) Werte sind in Tabelle 2 verglichen; die Übereinstimmung ist wohl ausreichend.

Tabelle 2.

θ	75°	110°	150°
$i_{ber.}$	0,55	0,93	1,39
$i_{beob.}$	0,3	0,9	1,2

§ 4. **Der Atomformfaktor.** Addiert man in Tabelle 1 die Werte der Rubriken $J_{norm.}$ und $J_{versch.}$, so kommt dabei die Zunahme der Gesamtintensität gegen kleinere Streuwinkel zum Ausdruck, wie sie der zunehmenden Phasengleichheit der Streustrahlungen aus den verschiedenen Atombereichen entspricht. In Wirklichkeit überlagert sich hierüber aber noch die von Laue und Mark[2]) untersuchte Extrastreuung, welche durch die verwaschenen Kristallinterferenzen (Mittelung über einen Wellenlängen- oder Streuwinkelbereich) hervorgerufen wird; die beiden Effekte lassen sich empirisch wohl kaum trennen.

Übersichtlicher liegen die Dinge bei den reinen Kristallinterferenzen, wo W. L. Bragg, James und Bosanquet[3]) den Einfluß der inneratomaren Interferenzen durch Elimination der übrigen Einflüsse (Wärmebewegung, Absorption u. a.) isoliert haben. Hier kommt natürlich allein die kohärente Intensität $J_{norm.}$ in Betracht; Braggs Formfaktor F^2 ist nichts anderes als unser $J_{norm.}/J_0$ [(3a), (17)]:

$$F = \left(\sum_n \varepsilon_{nn}\right) = 2\,\varepsilon_{11} + 8\,\overline{\varepsilon_{22}} + \cdots = \sqrt{\frac{J_{norm.}}{J_0}}. \qquad (21)$$

Durch die genannten Untersuchungen wurde F für Rh $K\alpha$-Strahlung ($\lambda = 0{,}612$ Å), gestreut an Na^+- und Cl^--Ionen (Steinsalzkristall), für Streuwinkel zwischen 11 und 60° empirisch ermittelt. Für den Fall des Na^+-Ions haben wir F (21) mit Hilfe von (13), (15) für verschiedene effektive Kernladungszahlen Z ausgerechnet; Tabelle 3 enthält die F-Werte für $Z = 5{,}5$, wo die Übereinstimmung mit den Braggschen Werten die beste ist. In der Tat ergibt $Z = 5{,}5$ einen durchaus vernünftigen Wert

[1]) H. Kallmann und H. Mark, Ergebnisse der exakten Naturwiss. **5**, 1926, Tabelle S. 319.

[2]) M. v. Laue und H. Mark, Berl. Ber. 18. Febr. 1926, S. 58.

[3]) W. L. Bragg, R. W. James und C. H. Bosanquet, Phil. Mag. **41**, 309 und **42**, 1, 1921.

für den Ionenradius von Na^+; beispielsweise liegt die Stelle stärksten Abfalls der Ladungsdichte der L-Schale $\left(\frac{\partial^2}{\partial r^2}\sum_n u_n^2 = 0\right)$ bei

$$4a = \frac{4 \cdot 0{,}532\ \text{Å}}{5{,}5} \cong 0{,}4\ \text{Å}.$$

Tabelle 3.

Θ	0°	11° 24′	20°	30°	40°	50°	60°
$F_{\text{ber.}}$	10,00	8,50	6,25	3,91	2,45	1,70	1,33
$F_{\text{beob.}}$ . . .	(10,00)	8,32	6,23	4,01	2,75	1,76	0,76

Zum Schluß sei nochmals hervorgehoben, daß sämtliche in dieser Arbeit benutzten Formeln Näherungsformeln für weiche Röntgenstrahlen sind; die Rechnungen für Mo- und Rh $K\alpha$-Strahlung rühren bereits an die Grenze ihrer Gültigkeit. Die Benutzung genauerer Formeln dürfte sich aber erst dann lohnen, wenn die Ladungsverteilung der äußeren Atomschalen besser bekannt ist.

Leipzig, Theoretisch-physikalisches Institut, Mai 1927.

Symmetriecharaktere von Termen bei Systemen mit gleichen Partikeln in der Quantenmechanik.

Von **F. Hund** in Göttingen.

Mit 2 Abbildungen. (Eingegangen am 27. Mai 1927.)

Die schon früher (Heisenberg, Wigner) behandelte Einteilung der Terme eines Systems mit gleichen Partikeln wird in übersichtlicher Weise für beliebige Kopplung der Partikel behandelt. Die Einteilung ist eine Einteilung der Eigenfunktionen in verschiedene Symmetriecharaktere; die Funktionstypen lassen sich hinschreiben und für drei und vier Partikel geometrisch veranschaulichen. Die Wignerschen Ergebnisse werden neu abgeleitet, außerdem ergibt sich eine einfache Beantwortung der Frage, welche Terme sich durch Hinzufügung neuer Eigenschaften der Partikel (z. B. magnetischen Moments der Elektronen) zu antisymmetrischen ergänzen lassen; damit wird (im Sinne Heisenbergs) die Einteilung der Spektren in Multiplizitätssysteme für beliebige Elektronenzahl auf die quantenmechanischen Eigenschaften von Systemen mit gleichen Partikeln gestützt.

Heisenberg[1]) und Dirac[2]) bemerkten, daß die diskreten stationären Zustände (Terme), die die Quantenmechanik für ein System mit zwei gleichen Partikeln (z. B. Elektronen) ergibt, in zwei nicht miteinander kombinierende Teilsysteme zerfallen. Die Terme des einen sind in den beiden Partikeln symmetrisch, d. h. die Schrödingersche Eigenfunktion ändert sich bei Vertauschung dieser Partikel nicht; die Terme des anderen sind antisymmetrisch, d. h. die Eigenfunktion ändert bei der genannten Vertauschung ihr Vorzeichen. Bei mehr als zwei gleichen Partikeln erhält man eine Einteilung in mehr als zwei nichtkombinierende Termsysteme. Wigner[3]) gab allgemein und vollständig die Gesetze über Anzahl und Entartungsgrad dieser nicht kombinierenden Termsysteme für beliebig viele gleiche Partikel an.

Trotz der weitgehenden Behandlung, die das Problem also schon erfahren hat, soll hier noch einmal von anderem Gesichtspunkt her darauf eingegangen werden. Es erscheint nämlich nützlich, die nichtkombinierenden Systeme ohne Voraussetzung gruppentheoretischer Sätze direkt mit der Symmetrie der Eigenfunktionen in den gleichen Partikeln zu verknüpfen und beliebige Kopplungs-

---

[1]) W. Heisenberg, ZS. f. Phys. **38**, 411, 1926.

[2]) P. A. M. Dirac, Proc. Roy. Soc. (A) **112**, 661, 1926.

[3]) E. Wigner, ZS. f. Phys. **40**, 492, 1926 und **40**, 883, 1927; vgl. auch W. Heisenberg, ebenda **41**, 239, 1927. — (Anm. bei der Korrektur.) In einer neuen Arbeit (ZS. f. Phys. **43**, 624, 1927) gibt E. Wigner Anwendungen seiner Ergebnisse auf Fragen der Termstruktur. Sie umfassen auch das von mir in den beiden letzten Abschnitten Gesagte.



verhältnisse zwischen den Partikeln zu betrachten. Wir werden auf diesem Wege eine einfache Ableitung der schon von Wigner gefundenen Ergebnisse erhalten und darüber hinaus die Möglichkeit, die Form der Eigenfunktionen der verschiedenen Termsysteme hinzuschreiben. Das letztere gibt die Möglichkeit der Anwendung auf konkrete Probleme, sowohl der Systematik der Atomspektren (wo es sich um gleiche Elektronen handelt) als auch der Molekelspektren (wo es sich um gleiche Kerne handelt).

Wir stellen im folgenden die Eigenschaften der Terme eines Systems durch die Schrödingersche Eigenfunktion dar. Sie ist eine Funktion der Koordinaten aller Partikel; die gleichen Partikel unterscheiden wir durch Indizes. Die potentielle Energie muß natürlich eine symmetrische Funktion der gleichen Partikel sein. Vertauscht man in einer Eigenfunktion zwei Indizes, so entsteht daher wieder eine Eigenfunktion, die zum gleichen Eigenwert gehört. Wenn die Eigenfunktion in allen Partikeln symmetrisch ist, entsteht keine neue Eigenfunktion. Wenn sie antisymmetrisch ist, d. h. bei Vertauschung irgend zweier Partikel mit -1 multipliziert wird, entsteht auch keine wesentlich neue Eigenfunktion. Wir können für die folgende Betrachtung die Annahme machen, daß das System keine anderen Entartungen enthält als solche, die durch die Gleichheit von Partikeln gefordert sind[1]). Das hat zur Folge, daß, wenn zwei Eigenfunktionen zum gleichen Eigenwert gehören, sich stets die eine als lineare Kombination von solchen Funktionen darstellen läßt, die aus der anderen durch Vertauschung von Indizes entstehen. Wir wollen solche Eigenfunktionen, die durch Vertauschen von Indizes und Linearkombinieren ineinander übergehen, äquivalent nennen.

Wir werden jedes der nichtkombinierenden Termsysteme durch einen „Symmetriecharakter" darstellen[2]). Für diese stellen wir zunächst zwei Systeme von „Normalformen" auf.

Symmetriecharaktere und Normalformen.

Wir betrachten Eigenfunktionen $\Psi(1, 2 \ldots n)$ eines quantenmechanischen Problems mit den gleichen Partikeln $1, 2 \ldots n$. Wir sagen,

[1]) Damit beschränken wir die Überlegungen auf den Fall diskontinuierlicher Energiewerte.

[2]) Das Wort Charakter bedeutet dabei eine Eigenschaft und auch einen Vertreter dieser Eigenschaft. Eine Verwechslung mit der in der Gruppentheorie als Charakter bezeichneten Größe ist wohl nicht zu befürchten.

oder in eine Funktion

$$X(\{1,2\ldots\lambda-1\}\,\overline{\lambda,\lambda+1\ldots\lambda+\mu})$$

übergeführt werden. Zur Herstellung von Φ genügt das Permutieren von $1,2\ldots\lambda+1$; zur Herstellung von X genügt das Permutieren von $\lambda,\lambda+1\ldots\lambda+\mu$.

Beweis: Wir zeigen zunächst die Herstellbarkeit von mindestens einer der genannten Funktionen. Für Ψ wollen wir die Abkürzung $\{1,2\ldots\lambda\}$ einführen, und für die Funktion, die aus Ψ entsteht, wenn man $1,2\ldots\lambda$ durch $\alpha_1,\alpha_2\ldots\alpha_\lambda$ und $\lambda+1\ldots\lambda+\mu$ durch die übrigen der Zahlen $1,2\ldots\lambda+\mu$ ersetzt, wollen wir kurz $\{\alpha_1,\alpha_2\ldots\alpha_\lambda\}$ schreiben. Indem wir für $\nu=1,2\ldots\mu$ der Reihe nach $1,2\ldots\lambda$ durch $\lambda+\nu$ ersetzen, bilden wir folgende μ Summen von je $\lambda+1$ Summanden:

$$\nu=1\colon\ \{1,2\ldots\lambda\}-\{\lambda+1,2,3\ldots\lambda\}-\{1,\lambda+1,3\ldots\lambda\}-\{1,2,\lambda+1\ldots\lambda\}-\cdots$$
$$\nu=2\colon\ \{1,2\ldots\lambda\}-\{\lambda+2,2,3\ldots\lambda\}-\{1,\lambda+2,3\ldots\lambda\}-\{1,2,\lambda+2\ldots\lambda\}-\cdots$$

Die Summen sind entweder alle identisch 0 oder keine ist identisch 0: im letzteren Falle sind sie Funktionen, die in den Partikeln $1,2\ldots\lambda,\lambda+\nu$ antisymmetrisch sind. Ferner bilden wir, indem wir jedes $\nu=1,2\ldots\lambda$ der Reihe nach durch $\lambda+1,\lambda+2\ldots\lambda+\mu$ ersetzen, folgende λ Summen von je $\mu+1$ Summanden:

$$\nu=1\colon\ \{1,2\ldots\lambda\}+\{\lambda+1,2,3\ldots\lambda\}+\{\lambda+2,2,3\ldots\lambda\}+\{\lambda+3,2,3\ldots\lambda\}+\cdots$$
$$\nu=2\colon\ \{1,2\ldots\lambda\}+\{1,\lambda+1,3\ldots\lambda\}+\{1,\lambda+2,3\ldots\lambda\}+\{1,\lambda+3,3\ldots\lambda\}+\cdots$$

Die Summen sind auch entweder alle identisch 0 oder keine ist identisch 0: im letzteren Falle sind sie Funktionen, die in den Partikeln $\nu,\lambda+1,\lambda+2\ldots\lambda+\mu$ symmetrisch sind. Wäre keine der Darstellungen Φ oder X möglich, so wären alle $\lambda+\mu$ Summen 0 und durch Addition würde folgen

$$(\lambda+\mu)\cdot\{1,2\ldots\lambda\}=0,$$

da alle anderen Glieder sich wegheben.

Um zu zeigen, daß die Darstellungen Φ und X nicht gleichzeitig möglich sind, nehmen wir an, dies sei der Fall. Dann ist X eine Linearkombination von Funktionen, die aus Φ durch Permutation von $1,2\ldots\lambda+\mu$ hervorgehen. Wir führen dann in dieser Kombination

$$X(\{1,2\ldots\lambda-1\}\,\overline{\lambda,\lambda+1\ldots\lambda+\mu})=\sum c_{(\alpha)}\cdot\Phi(\{\alpha_1\,\alpha_2\ldots\alpha_{\lambda+1}\}\,\overline{\alpha_{\lambda+2}\ldots\alpha_{\lambda+\mu}})$$

alle Permutationen von $\lambda,\lambda+1\ldots\lambda+\mu$ aus und addieren die so entstehenden Gleichungen. Wir erhalten auf der linken Seite $(\mu+1)!\,.\,X$; auf der rechten Seite erhalten wir, wie man leicht sieht, Null.

Beispiel: Wenn $\Psi(\{1\,2\,3\}\{4\,5\}\overline{6\,7})$ Normalform A ist, so kann man nach Definition keine Funktionen $\Psi(\{1\,2\,3\,6\}\{4\,5\}7$ oder $1\,2\,3\}\{4\,5\,6\}7)$ herstellen. Nach unserem Hilfssatz kann man aber $1\,2\}\{4\,5\}\overline{3\,6\,7})$ und $\Psi(\{1\,2\,3\}4,\overline{5\,6\,7})$ herstellen. Aus letzterem man $\Psi(\{1\,2\}4,\overline{3\,5\,6\,7})$ herstellen. Bisher sind nur die Partikel 6, 7 permutiert. Aus $\Psi(\{1\,2\}4,\overline{3\,5\,6\,7}$ läßt sich also nicht $2\,4\}\overline{3\,5\,6\,7}$ herstellen (sonst wäre die Ausgangsfunktion in 1, 2, 3, 4 ymmetrisch), also läßt sich $\Psi(1,\overline{2\,4},\overline{3\,5\,6\,7})$ herstellen. Dies ist Normalform S.

Das Beispiel gibt an, wie man eine Eigenfunktion, die in der A-Normalform ist, in eine S-Normalform überführen kann. Entsprechend erlaubt der Hilfssatz, eine S-Normalform in eine A-Normalform überzuführen (vgl. nachher Satz 2).

Satz 1.

Wenn die Normalform eines Charakters A in jeder von zwei gleichgroßen Zahlgruppen

$$1, 2 \ldots \lambda \quad \text{und} \quad \lambda + 1 \ldots 2\lambda$$

antisymmetrisch ist, so hängt sie von beiden Gruppen in gleicher Weise ab.

Wenn die Normalform eines Charakters S in jeder von zwei gleichgroßen Zahlgruppen

$$1, 2 \ldots \lambda \quad \text{und} \quad \lambda + 1 \ldots 2\lambda$$

symmetrisch ist, so wird sie bei Vertauschung der beiden Gruppen mit $(-1)^\lambda$ multipliziert.

Beweise:

$$\Psi(\{1, 2 \ldots \lambda\}\, \{\lambda + 1 \ldots 2\lambda\})$$

ist nach dem Hilfssatz einer Funktion

$$\Psi(\overline{1, \lambda + 1}\, \{2, 3 \ldots \lambda\}\, \{\lambda + 2 \ldots 2\lambda\})$$

äquivalent; diese ist, falls sie nicht gerade in allen Zahlen $2, 3 \ldots \lambda, \lambda + 2 \ldots 2\lambda$ antisymmetrisch ist, wiederum einer Funktion

$$\Psi(\overline{1, \lambda + 1}, \overline{2, \lambda + 2}\, \{3 \ldots \lambda\}\, \{\lambda + 3 \ldots 2\lambda\})$$

äquivalent usw. D. h. aber, die Ausgangsfunktion läßt sich in

$$\Psi(\overline{1, \lambda + 1}, \overline{2, \lambda + 2} \ldots \overline{\nu, \lambda + \nu}\, \{\nu + 1 \ldots \lambda, \lambda + \nu + 1 \ldots 2\lambda\})$$

überführen, die auch in nicht mehr als zwei Partikeln gleichzeitig symmetrisch ist. Diese ist aber nach dem Hilfssatz einer Funktion

$$\Psi(\{1, 2 \ldots \nu, \nu + 1 \ldots \lambda, \lambda + \nu + 1 \ldots 2\lambda\}\, \{\lambda + 1 \ldots \lambda + \nu\})$$

äquivalent, d. h. die Ausgangsfunktion war nur dann Normalform, wenn $\nu = \lambda$ war; dann ist sie aber

$$\Psi(\overline{1, \lambda + 1}, \overline{2, \lambda + 2} \ldots \overline{\lambda, 2\lambda})$$

äquivalent und hängt somit von $1, 2 \ldots \lambda$ und $\lambda + 1, \lambda + 2 \ldots 2\lambda$ in gleicher Weise ab.

$$\Psi(\overline{1, 2 \ldots \lambda}, \overline{\lambda + 1 \ldots 2\lambda})$$

ist nach dem Hilfssatz einer Funktion

$$\Psi(\{1, \lambda + 1\}\, \overline{2, 3 \ldots \lambda}, \overline{\lambda + 2 \ldots 2\lambda})$$

äquivalent; diese ist, falls sie nicht gerade in allen Zahlen $2, 3 \ldots \lambda, \lambda + 2 \ldots 2\lambda$ symmetrisch ist, wiederum einer Funktion

$$\Psi(\{1, \lambda + 1\}\, \{2, \lambda + 2\}\, \overline{3 \ldots \lambda}, \overline{\lambda + 3 \ldots 2\lambda})$$

äquivalent usw. D. h. aber, die Ausgangsfunktion läßt sich in

$$\Psi(\{1, \lambda + 1\}\, \{2, \lambda + 2\} \cdots \{\nu, \lambda + \nu\}\, \overline{\nu + 1 \ldots \lambda}, \overline{\lambda + \nu + 1 \ldots 2\lambda})$$

überführen, die auch in nicht mehr als zwei Partikeln gleichzeitig antisymmetrisch ist. Diese ist aber nach dem Hilfssatz einer Funktion

$$\Psi(\overline{1, 2 \ldots \nu, \nu + 1 \ldots \lambda, \lambda + \nu + 1 \ldots 2\lambda}; \overline{\lambda + 1 \ldots \lambda + \nu})$$

äquivalent, d. h. die Ausgangsfunktion war nur dann Normalform, wenn $\nu = \lambda$ war; dann ist sie aber

$$\Psi(\{1, \lambda + 1\}\, \{2, \lambda + 2\} \cdots \{\lambda, 2\lambda\})$$

äquivalent und wird bei Verwertung der Zahlgruppe $1, 2 \ldots \lambda$ mit $\lambda + 1 \ldots 2\lambda$ mit $(-1)^\lambda$ multipliziert.

Ψ sei symmetrisch in den Partikeln $\alpha_1 \alpha_2 \ldots \alpha_\lambda$, wenn es sich bei Vertauschen zweier dieser Zahlen (die ja Indizes der Koordinaten der Partikel sind) nicht ändert. Wir nennen Ψ antisymmetrisch in $\alpha_1 \alpha_2 \ldots \alpha_\lambda$, wenn es bei Vertauschen zweier dieser Zahlen mit -1 multipliziert wird. Das Symmetrieverhalten einer Funktion bezeichnen wir durch eine einfache Schreibweise; so soll

$$\Psi(\{1, 2, 3\}\,\{4, 5\}\,\overline{6, 7, 8}, 9, 10)$$

eine Eigenfunktion bedeuten, die in 1, 2, 3 und in 4, 5 antisymmetrisch und in 6, 7, 8 symmetrisch ist; von 9 und 10 soll sie irgendwie abhängen. Wenn bei speziellen Fällen der allgemeinen Schreibweise $\{1, 2 \ldots \lambda\}$ oder $\overline{1, 2 \ldots \lambda}$ in einer Klammer oder unter einem Strich nur eine Zahl steht ($\lambda = 1$), so soll Klammer oder Strich nichts bedeuten.

Man sieht leicht, daß man aus einer gegebenen Eigenfunktion durch Vertauschen von Partikeln und Linearkombinieren eine Funktion der Form

$$\Psi\Big(\{1, 2 \cdots \lambda_1\}\,\{\lambda_1 + 1 \cdots \lambda_1 + \lambda_2\} \cdots$$

$$\text{(1 A)} \qquad \cdots \Big\{\sum_1^{s-1} \lambda_\nu + 1 \cdots \sum_1^{s} \lambda_\nu\Big\}\Big)$$

herstellen kann. Man kann ferner erreichen, daß $\lambda_1 \geqq \lambda_2 \geqq \cdots \geqq \lambda_s$ ist, ferner, daß Ψ keiner Eigenfunktion äquivalent ist, die in mehr als λ_1 Partikeln antisymmetrisch ist, ferner, daß Ψ nicht durch Vertauschen der Indizes $\lambda_1 + 1$, $\lambda_1 + 2 \cdots \sum_1^{s} \lambda_\nu$ und Linearkombination in eine Eigenfunktion übergeführt werden kann, die in mehr als λ_2 von diesen Partikeln antisymmetrisch ist, allgemein, daß Ψ nicht durch Vertauschen der Partikel

$$\sum_1^{r-1} \lambda_\nu + 1 \cdots \sum_1^{s} \lambda_\nu$$

Man sieht leicht, daß man aus einer gegebenen Eigenfunktion durch Vertauschen von Partikeln und Linearkombinieren eine Funktion der Form

$$\Psi\Big(\overline{1, 2 \cdots \lambda_1},\ \overline{\lambda_1 + 1 \cdots \lambda_1 + \lambda_2} \cdots$$

$$\text{(1 S)} \qquad \cdots \overline{\sum_1^{s-1} \lambda_\nu + 1 \cdots \sum_1^{s} \lambda_\nu}\Big)$$

herstellen kann. Man kann ferner erreichen, daß $\lambda_1 \geqq \lambda_2 \geqq \cdots \geqq \lambda_s$ ist, ferner, daß Ψ keiner Eigenfunktion äquivalent ist, die in mehr als λ_1 Partikeln symmetrisch ist, ferner, daß Ψ nicht durch Vertauschen der Indizes $\lambda_1 + 1$, $\lambda_1 + 2 \cdots \sum_1^{s} \lambda_\nu$ und Linearkombination in eine Eigenfunktion übergeführt werden kann, die in mehr als λ_2 von diesen Partikeln symmetrisch ist, allgemein, daß Ψ nicht durch Vertauschen der Partikel

$$\sum_1^{r-1} \lambda_\nu + 1 \cdots \sum_1^{s} \lambda_\nu$$

und Kombinieren in eine übergeführt werden kann, die in mehr als λ_r Partikeln antisymmetrisch ist. Wenn $\lambda_i = 1$ $(i \geqq k)$ ist, so ist notwendig Ψ in den Partikeln $\sum_1^i \lambda_\nu$ $(i \geqq k)$ symmetrisch.

und Kombinieren in eine übergeführt werden kann, die in mehr als λ_r Partikeln symmetrisch ist. Wenn $\lambda_i = 1$ $(i \geqq k)$ ist, so ist notwendig Ψ in den Partikeln $\sum_1^i \lambda_\nu$ $(i \geqq k)$ antisymmetrisch.

Zum Beweis der Behauptung hat man nur zu überlegen, daß aus einer Funktion, die in irgend welchen zwei Partikeln α und β nicht gerade symmetrisch (antisymmetrisch) ist, durch Vertauschen von $\alpha\beta$ und Subtrahieren (Addieren)

$$\Psi(\cdots \alpha, \beta \cdots) \mp \Psi(\cdots \beta, \alpha \cdots)$$

eine in α, β antisymmetrische (symmetrische) Funktion hergestellt werden kann.

Wenn sich die oben genannte Funktion Ψ (mit allen dabei genannten Eigenschaften) herstellen läßt, so sagen wir: die gegebene Eigenfunktion hat den Symmetriecharakter

(2 *A*) $A(\lambda_1 + \lambda_2 + \cdots + \lambda_s)$,

der der (Wignerschen) Zerlegung der Zahl n in die Summanden $\lambda_1 \ldots \lambda_s$ entspricht.

Wenn sich die oben genannte Funktion Ψ (mit allen dabei genannten Eigenschaften) herstellen läßt, so sagen wir: die gegebene Eigenfunktion hat den Symmetriecharakter

(2 *S*) $S(\lambda_1 + \lambda_2 + \cdots + \lambda_s)$,

der der (Wignerschen) Zerlegung der Zahl n in die Summanden $\lambda_1 \ldots \lambda_s$ entspricht.

Die Art der Definition von A und S zeigt, daß zu jeder gegebenen Eigenfunktion eindeutig ein bestimmter Charakter A und ein bestimmter Charakter S gehört.

Wegen der Voraussetzung des Wegfalls von Entartungen, die nicht notwendig durch die gleichen Partikel gefordert sind, kann man die gegebene Funktion stets als Linearkombination von Funktionen schreiben, die aus Ψ durch Vertauschen von Partikeln hervorgehen. Ψ repräsentiert also den ganzen Symmetriecharakter; wir nennen Ψ die Normalform des betreffenden Symmetriecharakters.

Beispiele: Für $n = 2$ hat man nur die Symmetriecharaktere

$A(2)$:	$\Psi(\{1,2\})$,	$S(2)$:	$\Psi(\overline{1,2})$
$A(1+1)$:	$\Psi(\overline{1,2})$,	$S(1+1)$:	$\Psi(\{1,2\})$.

Für $n = 3$ hat man die Charaktere:

$A(3)$:	$\Psi(\{1,2,3\})$,	$S(3)$:	$\Psi(\overline{1,2,3})$,
$A(2+1)$:	$\Psi(\{1,2\}\,3)$,	$S(2+1)$:	$\Psi(\overline{1,2},3)$,
$A(1+1+1)$:	$\Psi(\overline{1,2,3})$,	$S(1+1+1)$:	$\Psi(\{1,2,3\})$.

Für $n = 4$:

$A(4)$:	$\Psi(\{1,2,3,4\})$,	$S(4)$:	$\Psi(\overline{1,2,3,4})$,
$A(3+1)$:	$\Psi(\{1,2,3\}\,4)$,	$S(3+1)$:	$\Psi(\overline{1,2,3};4)$,
$A(2+2)$:	$\Psi(\{1,2\}\,\{3,4\})$,	$S(2+2)$:	$\Psi(\overline{1,2};\overline{3,4})$,
$A(2+1+1)$:	$\Psi(\{1,2\}\,\overline{3,4})$,	$S(2+1+1)$:	$\Psi(\overline{1,2})\,\{3,4\})$.
$A(1+1+1+1+1)$:	$\Psi(\overline{1,2,3,4})$,	$S(1+1+1+1)$:	$\Psi(\{1,2,3,4\})$.

Daß diesen ganz formal definierten Symmetriecharakteren eine tiefere Bedeutung zukommt, insbesondere, daß sie die nichtkombinierenden Termsysteme darstellen, wird natürlich erst im folgenden klar.

Die antisymmetrischen Normalformen der Symmetriecharaktere lassen in einfachen Fällen eine anschauliche Beschreibung zu. Wir müssen uns dabei auf den Fall beschränken, wo jede Partikel nur eine Koordinate hat.

Im Falle dreier Partikel sind dann die Eigenfunktionen Ψ Ortsfunktionen in einem dreidimensionalen Raume; die Koordinaten der drei Partikel denken wir uns als rechtwinklige Raumkoordinaten $(x_1 x_2 x_3)$. Die Symmetrieeigenschaften der Funktionen Ψ lassen sich dann durch die Lage der Flächen $\Psi = 0$, d. h. durch die Knoten der zugeordneten Schwingung kennzeichnen. $\Psi(\{1,2,3\})$ hat mindestens drei Knotenflächen, nämlich die Ebene $x_1 = x_2$, $x_2 = x_3$, $x_3 = x_1$. $\Psi(\{1,2\}\,3)$ hat mindestens die Knotenfläche $x_1 = x_2$. $\Psi(1,2,3)$ braucht keine Knoten zu haben. Wir denken uns nun jeden Symmetriecharakter durch eine Funktion vertreten, die nur so viel Knoten hat, als durch die Antisymmetrie gefordert wird.

Um nun keine dreidimensionale Darstellung geben zu müssen, denken wir uns den $(x_1 x_2 x_3)$-Raum durch eine Ebene $x_1 + x_2 + x_3 = \text{const}$ geschnitten, in der die Koordinatenachsen als Eckpunkte eines gleichseitigen Dreiecks erscheinen. Die drei Symmetriecharaktere

$$A(1+1+1), \quad A(2+1), \quad A(3)$$

können dann durch die Fig. 1 veranschaulicht werden. (Die Umrahmung durch das Dreieck ist nur zur besseren Darstellung der Beziehung zu den drei Achsen $x_1\, x_2\, x_3$ gegeben, sie hat mit einem etwaigen Definitionsbereich der Eigenfunktionen nichts zu tun.)

Eine entsprechende Darstellung ist auch bei vier Partikeln möglich. Dazu denken wir uns den vierdimensionalen $(x_1\, x_2\, x_3\, x_4)$-Koordinatenraum durch den dreidimensionalen Raum $x_1 + x_2 + x_3 + x_4 = \text{const}$ geschnitten. Die vier Koordinatenachsen erscheinen darin als Eckpunkte

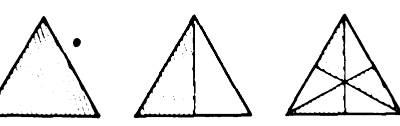


Fig. 1. Symmetriecharaktere bei drei Partikeln.

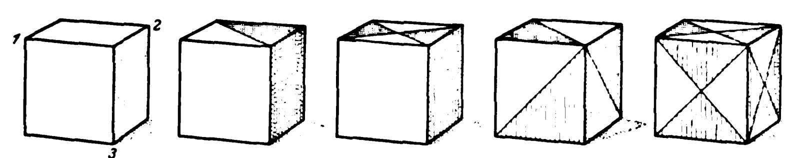


Fig. 2. Symmetriecharaktere bei vier Partikeln.

eines regulären Tetraeders. Die Symmetriecharaktere stellen wir wieder durch Funktionen dar, die nur die notwendigen Knoten haben, und zeichnen die Lage ihrer Knoten in dem genannten dreidimensionalen Raume. Da uns die Gestalt eines Würfels geläufiger ist als die eines Tetraeders, sind die Symmetriecharaktere

$$A(1+1+1+1), \quad A(2+1+1), \quad A(2+2), \quad A(3+1), \quad A(4)$$

in Fig. 2 in Würfeln dargestellt. Die Durchstoßungspunkte der vier Koordinatenachsen $x_1\, x_2\, x_3\, x_4$ sind vier der acht Würfelecken, die so ausgesucht sind, daß keine zwei zu einer Kante gehören (in der Figur ist die x_4 entsprechende Ecke verdeckt).

Allgemeine Eigenschaften der Symmetriecharaktere.

Hilfsatz: Eine Eigenfunktion

$$\Psi(\{1, 2 \ldots \lambda\}\, \overline{\lambda + 1 \ldots \lambda + \mu}),$$

die auch von weiteren Partikeln $\lambda + \mu + 1 \ldots$ in irgend einer Weise abhängen darf, kann durch Vertauschungen in den Partikeln $1, 2 \ldots \lambda + \mu$ und Linearkombination entweder in eine Funktion

$$\Phi(\{1, 2 \ldots \lambda, \lambda + 1\}\, \overline{\lambda + 2 \ldots \lambda + \mu})$$

oder in eine Funktion

$$X(\{1,2\ldots\lambda-1\}\,\overline{\lambda,\lambda+1\ldots\lambda+\mu})$$

übergeführt werden. Zur Herstellung von Φ genügt das Permutieren von $1,2\ldots\lambda+1$; zur Herstellung von X genügt das Permutieren von $\lambda,\lambda+1\ldots\lambda+\mu$.

Beweis: Wir zeigen zunächst die Herstellbarkeit von mindestens einer der genannten Funktionen. Für Ψ wollen wir die Abkürzung $\{1,2\ldots\lambda\}$ einführen, und für die Funktion, die aus Ψ entsteht, wenn man $1,2\ldots\lambda$ durch $\alpha_1,\alpha_2\ldots\alpha_\lambda$ und $\lambda+1\ldots\lambda+\mu$ durch die übrigen der Zahlen $1,2\ldots\lambda+\mu$ ersetzt, wollen wir kurz $\{\alpha_1,\alpha_2\ldots\alpha_\lambda\}$ schreiben. Indem wir für $\nu=1,2\ldots\mu$ der Reihe nach $1,2\ldots\lambda$ durch $\lambda+\nu$ ersetzen, bilden wir folgende μ Summen von je $\lambda+1$ Summanden:

$$\nu=1:\ \{1,2\ldots\lambda\}-\{\lambda+1,2,3\ldots\lambda\}-\{1,\lambda+1,3\ldots\lambda\}-\{1,2,\lambda+1\ldots\lambda\}-\cdots$$
$$\nu=2:\ \{1,2\ldots\lambda\}-\{\lambda+2,2,3\ldots\lambda\}-\{1,\lambda+2,3\ldots\lambda\}-\{1,2,\lambda+2\ldots\lambda\}-\cdots$$

Die Summen sind entweder alle identisch 0 oder keine ist identisch 0; im letzteren Falle sind sie Funktionen, die in den Partikeln $1,2\ldots\lambda,\lambda+\nu$ antisymmetrisch sind. Ferner bilden wir, indem wir jedes $\nu=1,2\ldots\lambda$ der Reihe nach durch $\lambda+1,\lambda+2\ldots\lambda+\mu$ ersetzen, folgende λ Summen von je $\mu+1$ Summanden:

$$\nu=1:\ \{1,2\ldots\lambda\}+\{\lambda+1,2,3\ldots\lambda\}+\{\lambda+2,2,3\ldots\lambda\}+\{\lambda+3,2,3\ldots\lambda\}+\cdots$$
$$\nu=2:\ \{1,2\ldots\lambda\}+\{1,\lambda+1,3\ldots\lambda\}+\{1,\lambda+2,3\ldots\lambda\}+\{1,\lambda+3,3\ldots\lambda\}+\cdots$$

Die Summen sind auch entweder alle identisch 0 oder keine ist identisch 0; im letzteren Falle sind sie Funktionen, die in den Partikeln $\nu,\lambda+1,\lambda+2\ldots\lambda+\mu$ symmetrisch sind. Wäre keine der Darstellungen Φ oder X möglich, so wären alle $\lambda+\mu$ Summen 0 und durch Addition würde folgen

$$(\lambda+\mu)\cdot\{1,2\ldots\lambda\}=0,$$

da alle anderen Glieder sich wegheben.

Um zu zeigen, daß die Darstellungen Φ und X nicht gleichzeitig möglich sind, nehmen wir an, dies sei der Fall. Dann ist X eine Linearkombination von Funktionen, die aus Φ durch Permutation von $1,2\ldots\lambda+\mu$ hervorgehen. Wir führen dann in dieser Kombination

$$X(\{1,2\ldots\lambda-1\}\,\overline{\lambda,\lambda+1\ldots\lambda+\mu})=\sum c_{(\alpha)}\cdot\Phi(\{\alpha_1\,\alpha_2\ldots\alpha_{\lambda+1}\}\,\overline{\alpha_{\lambda+2}\ldots\alpha_{\lambda+\mu}})$$

alle Permutationen von $\lambda,\lambda+1\ldots\lambda+\mu$ aus und addieren die so entstehenden Gleichungen. Wir erhalten auf der linken Seite $(\mu+1)!\,.\,X$; auf der rechten Seite erhalten wir, wie man leicht sieht, Null.

Beispiel: Wenn $\Psi(\{1\,2\,3\}\{4\,5\}\overline{6\,7})$ Normalform A ist, so kann man nach Definition keine Funktionen $\Psi(\{1\,2\,3\,6\}\{4\,5\}\,7$ oder $\Psi(\{1\,2\,3\}\{4\,5\,6\}\,7)$ herstellen. Nach unserem Hilfssatz kann man aber $\Psi(\{1\,2\}\{4\,5\}\,3\,6\,7)$ und $\Psi(\{1\,2\,3\}\,4,5\,6\,7)$ herstellen. Aus letzterem kann man $\Psi(\{1\,2\}\,4,\overline{3\,5\,6\,7})$ herstellen. Bisher sind nur die Partikel $3,5,6,7$ permutiert. Aus $\Psi(\{1\,2\}\,4,\overline{3\,5\,6\,7}$ läßt sich also nicht $\Psi(\{1\,2\,4\}\,3\,5\,6\,7$ herstellen (sonst wäre die Ausgangsfunktion in $1,2,3,4$ antisymmetrisch), also läßt sich $\Psi(1,\overline{2\,4},\overline{3\,5\,6\,7})$ herstellen. Dies ist eine Normalform S.

Das Beispiel gibt an, wie man eine Eigenfunktion, die in der A-Normalform ist, in eine S-Normalform überführen kann. Entsprechend erlaubt der Hilfssatz, eine S-Normalform in eine A-Normalform überzuführen (vgl. nachher Satz 2).

Satz 1.

Wenn die Normalform eines Charakters A in jeder von zwei gleichgroßen Zahlgruppen

$1, 2 \ldots \lambda$ und $\lambda + 1 \ldots 2\lambda$

antisymmetrisch ist, so hängt sie von beiden Gruppen in gleicher Weise ab.

Wenn die Normalform eines Charakters S in jeder von zwei gleichgroßen Zahlgruppen

$1, 2 \ldots \lambda$ und $\lambda + 1 \ldots 2\lambda$

symmetrisch ist, so wird sie bei Vertauschung der beiden Gruppen mit $(-1)^\lambda$ multipliziert.

Beweise:

$$\Psi(\{1, 2 \ldots \lambda\}\{\lambda + 1 \ldots 2\lambda\})$$

ist nach dem Hilfssatz einer Funktion

$$\Psi(\overline{1, \lambda + 1}\{2, 3 \ldots \lambda\}\{\lambda + 2 \ldots 2\lambda\})$$

äquivalent; diese ist, falls sie nicht gerade in allen Zahlen $2, 3 \ldots \lambda, \lambda + 2 \ldots 2\lambda$ antisymmetrisch ist, wiederum einer Funktion

$$\Psi(\overline{1, \lambda + 1}, \overline{2, \lambda + 2}\{3 \ldots \lambda\}\{\lambda + 3 \ldots 2\lambda\})$$

äquivalent usw. D. h. aber, die Ausgangsfunktion läßt sich in

$$\Psi(\overline{1, \lambda + 1}, \overline{2, \lambda + 2} \ldots \overline{\nu, \lambda + \nu}\{\nu + 1 \ldots \lambda, \lambda + \nu + 1 \ldots 2\lambda\})$$

überführen, die auch in nicht mehr als zwei Partikeln gleichzeitig symmetrisch ist. Diese ist aber nach dem Hilfssatz einer Funktion

$$\Psi(\{1, 2 \ldots \nu, \nu + 1 \ldots \lambda, \lambda + \nu + 1 \ldots 2\lambda\}\{\lambda + 1 \ldots \lambda + \nu\})$$

äquivalent, d. h. die Ausgangsfunktion war nur dann Normalform, wenn $\nu = \lambda$ war; dann ist sie aber

$$\Psi(\overline{1, \lambda + 1}, \overline{2, \lambda + 2} \ldots \overline{\lambda, 2\lambda})$$

äquivalent und hängt somit von $1, 2 \ldots \lambda$ und $\lambda + 1, \lambda + 2 \ldots 2\lambda$ in gleicher Weise ab.

$$\Psi(\overline{1, 2 \ldots \lambda, \lambda + 1 \ldots 2\lambda})$$

ist nach dem Hilfssatz einer Funktion

$$\Psi(\{1, \lambda + 1\}\overline{2, 3 \ldots \lambda, \lambda + 2 \ldots 2\lambda})$$

äquivalent; diese ist, falls sie nicht gerade in allen Zahlen $2, 3 \ldots \lambda, \lambda + 2 \ldots 2\lambda$ symmetrisch ist, wiederum einer Funktion

$$\Psi(\{1, \lambda + 1\}\{2, \lambda + 2\}\overline{3 \ldots \lambda, \lambda + 3 \ldots 2\lambda})$$

äquivalent usw. D. h. aber, die Ausgangsfunktion läßt sich in

$$\Psi(\{1, \lambda + 1\}\{2, \lambda + 2\} \cdots \{\nu, \lambda + \nu\}\overline{\nu + 1 \ldots \lambda, \lambda + \nu + 1 \ldots 2\lambda})$$

überführen, die auch in nicht mehr als zwei Partikeln gleichzeitig antisymmetrisch ist. Diese ist aber nach dem Hilfssatz einer Funktion

$$\Psi(\overline{1, 2 \ldots \nu, \nu + 1 \ldots \lambda, \lambda + \nu + 1 \ldots 2\lambda;}\ \overline{\lambda + 1 \ldots \lambda + \nu})$$

äquivalent, d. h. die Ausgangsfunktion war nur dann Normalform, wenn $\nu = \lambda$ war; dann ist sie aber

$$\Psi(\{1, \lambda + 1\}\{2, \lambda + 2\} \cdots \{\lambda, 2\lambda\})$$

äquivalent und wird bei Verwertung der Zahlgruppe $1, 2 \ldots \lambda$ mit $\lambda + 1 \ldots 2\lambda$ mit $(-1)^\lambda$ multipliziert.

Satz 2. Die Charaktere

$$A(\underbrace{i+i+\cdots}_{k_i \text{ mal}}+\underbrace{(i-1)+(i-1)}_{k_{i-1} \text{ mal}}+\cdots+\underbrace{2+2+\cdots}_{k_2 \text{ mal}}+\underbrace{1+1+\cdots}_{k_1 \text{ mal}}) \quad (1)$$

(wo k_ν auch 0 sein kann) und

$$S\left(\sum_1^i k_\nu + \sum_2^i k_\nu + \cdots + k_i\right) \quad (2)$$

sind dieselben.

Beweis: Aus (1) kann man nach dem Hilfssatz (vgl. das dort gegebene Beispiel) eine Funktion herstellen, die in $\sum_1^i k_\nu$-Partikel symmetrisch ist. Man braucht dazu nur diese $\sum_1^i k_\nu$-Partikel zu permutieren. Aus dieser kann man eine Funktion herstellen, die in $\sum_2^i k_\nu$ weiteren Partikeln symmetrisch ist, indem man diese $\sum_2^i k_\nu$-Partikel vertauscht, usw.

Daraus folgt sofort, daß auch die Charaktere

$$S(\underbrace{i+i+\cdots}_{k_i \text{ mal}}+\underbrace{(i-1)+(i-1)}_{k_{i-1} \text{ mal}}+\cdots+\underbrace{2+2+\cdots}_{k_2 \text{ mal}}+\underbrace{1+1+\cdots}_{k_1 \text{ mal}})$$

und

$$A\left(\sum_1^i k_\nu + \sum_2^i k_\nu + \cdots + k_i\right)$$

dieselben sind, da die angegebene Beziehung zwischen den Wignerschen Zerlegungen reziprok ist.

Die Normalformen A und S, die zum gleichen Charakter gehören, nennen wir reziproke Darstellungen des gleichen Charakters. Die Charaktere $A(\lambda_1 + \lambda_2 + \cdots)$ und $S(\lambda_1 + \lambda_2 + \cdots)$, in denen die gleiche Wignersche Zerlegung steht, nennen wir reziproke Charaktere.

Bei der Anwendung auf Molekeln (in einer folgenden Arbeit) werden Fälle vorkommen, wo die Terme reziproker Charaktere praktisch zusammenfallen. Man erhält dann nur eine Einteilung in das „halbe" System, indem $A(\lambda_1 + \lambda_2 + \cdots)$ und $S(\lambda_1 + \lambda_2 + \cdots)$ nicht als verschieden betrachtet werden.

Satz 3. Zwei Terme mit verschiedenem Symmetriecharakter kombinieren nicht.

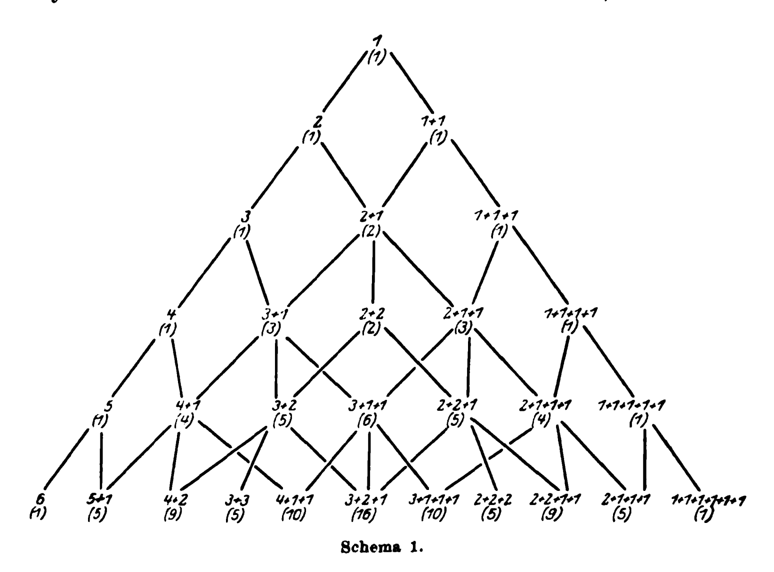
Beweis: Wenn ein Partikelpaar existiert, in dem die Eigenfunktion Ψ' des einen Terms symmetrisch, die Eigenfunktion Ψ'' des anderen antisymmetrisch ist, so wird

$$\int f \cdot \Psi' \Psi'' \, d\Omega = 0,$$

wo f eine symmetrische Funktion der Partikel (das Moment) und $d\Omega$ das Differential des Koordinatenraumes ist, weil man durch Vertauschen der beiden genannten Partikel sowohl dasselbe Integral wie das mit -1 multiplizierte erhält.

Wenn kein solches Partikelpaar existiert, so können wir ohne Einschränkung der Allgemeinheit annehmen, Ψ' sei in $1, 2 \ldots \lambda$ antisymmetrisch und Ψ'' nur in $1, 2 \ldots \lambda - 1$; dann kann man aber (nach dem Hilfssatz) Ψ'' durch Funktionen darstellen, die in zweien der Partikel $1, 2 \ldots \lambda$ symmetrisch sind und fortfahren wie oben.

Die oben gegebene Einteilung der Terme in Symmetriecharaktere ist also genau die Einteilung in nichtkombinierende Termsysteme. Das folgende Schema gibt die Wignerschen Zerlegungen der Symmetriecharaktere für die Partikelzahl $n = 1, 2 \ldots 6$ an. Die



Schema 1.

Zerlegungen $\lambda_1 + \lambda_2 + \cdots$ können sowohl für $A(\lambda_1 + \lambda_2 + \cdots)$ als auch für $S(\lambda_1 + \lambda_2 + \cdots)$ gelesen werden. Die Charaktere sind so angeordnet, daß beim Übergang von A zu S das Schema an der Symmetrieachse zu spiegeln ist. (Auf die in Klammern gesetzten Zahlen gehen wir später ein.) Das Schema gibt ferner an, wie die zu n gehörigen Charaktere aus den zu $n - 1$ gehörigen durch „Verzweigung" entstehen.

Es gibt Zahlen n, für die es mehr als einen Symmetriecharakter gibt, der sich selbst reziprok ist, oder dem in der A- und S-Schreibweise dieselbe Wignersche Zerlegung zukommt. Zum erstenmal ist dies der Fall bei $n = 8$, wo die Charaktere mit den Zerlegungen $4 + 2 + 1 + 1$ und $3 + 3 + 2$ beide sich selbst reziprok sind. Da ist also keine ebene Anordnung des Schemas mehr möglich.

Beim „halben" System (das bei Molekeln eine gewisse Rolle spielt, s. oben) brauchen wir das Schema nur bis einschließlich zur Mittellinie.

Von den Symmetriecharakteren sind der symmetrische $S(n) = A(1+1+\cdots+1)$ und der antisymmetrische $A(n) = S(1+1+\cdots+1)$ nicht entartet. Alle übrigen sind entartet. Für den Entartungsgrad hat Wigner eine Rekursionsformel gefunden, die wir in unserem Zusammenhang leicht beweisen können.

Satz 4. Der Entartungsgrad des Symmetriecharakters

$$A(\lambda_1 + \lambda_2 + \cdots + \lambda_n) \quad \Big| \quad S(\lambda_1 + \lambda_2 + \cdots + \lambda_n)$$

ist gleich der Summe der Entartungsgrade der zum nächst niedrigeren n gehörigen Charaktere

$$\begin{array}{l|l} A\big((\lambda_1 - 1) + \lambda_2 + \cdots + \lambda_n\big) & S\big((\lambda_1 - 1) + \lambda_2 + \cdots + \lambda_n\big) \\ A\big(\lambda_1 + (\lambda_2 - 1) + \cdots + \lambda_n\big) & S\big(\lambda_1 + (\lambda_2 - 1) + \cdots + \lambda_n\big) \\ \cdots\cdots\cdots & \cdots\cdots\cdots \end{array}$$

(von diesen werden nur die verschiedenen gezählt).

Beweis: Der Entartungsgrad ist gleich der Zahl der unabhängigen Funktionen, die durch Permutation der Partikel entstehen. Um sie zu erhalten, denken wir uns in

$$\Psi(\{1, 2 \cdots \lambda_1\}\{\lambda_1 + 1 \cdots \lambda_1 + \lambda_2\}\{\lambda_1 + \lambda_2 + 1 \ldots \lambda_1 + \lambda_2 + \lambda_3\} \cdots)$$

zunächst eine der λ_1 ersten Partikel fest und die übrigen $n-1$-Partikel permutiert. Die Zahl der unabhängigen auf diese Weise entstehenden Funktionen ist gleich dem Entartungsgrad von $A\big((\lambda_1 - 1) + \lambda_2 + \cdots + \lambda_n\big)$. Dann denken wir eine der Partikeln $\lambda_1 + 1 \cdots \lambda_1 + \lambda_2$ fest und die übrigen $n-1$-Partikel permutiert. Auf diese Weise entstehen so viel unabhängige Funktionen, als der Entartungsgrad von $A\big(\lambda_1 + (\lambda_2 - 1) + \lambda_3 + \cdots + \lambda_n\big)$ angibt usw. Wenn $\lambda_i = \lambda_{i+1}$ ist, brauchen wir die Überlegung nur für eine der Gruppen $\sum_1^{i-1} \lambda_\nu + 1, \sum_1^{i-1} \lambda_\nu + 2 \cdots \sum_1^{i} \lambda_\nu$ und $\sum_1^{i} \lambda_\nu \cdots \sum_1^{i+1} \lambda_\nu$ zu machen. Wir erhalten auf die angedeutete Weise alle unabhängigen Funktionen.

Man erhält den Entartungsgrad eines Charakters also, indem man die Charaktere betrachtet, aus denen er durch Verzweigung entsteht. Die in dem Schema 1 der Charaktere in Klammern stehenden Zahlen (1), (2)$\cdots$ geben den Entartungsgrad an.

Ergänzung von Eigenfunktionen zu symmetrischen oder antisymmetrischen.

Bei Näherungsrechnungen von quantenmechanischen Systemen lassen sich häufig die Eigenfunktionen als Produkte (oder Linearkombinationen von solchen) schreiben von Eigenfunktionen vereinfachter Probleme, die selbst wieder bestimmten Symmetriecharakter haben. So lassen sich die

Eigenfunktionen einer Molekel in erster Näherung als Produkte von Eigenfunktionen eines Elektronen-Mehrzentrenproblems, eines schwingungsfähigen Systems von Kernen und eines starren Körpers (Kreisels) schreiben. Ebenso lassen sich die Eigenfunktionen eines Atoms oder des Elektronenanteils einer Molekel in erster Näherung schreiben als Produkte von Eigenfunktionen der Schwerpunktsbewegung der Elektronen und Eigenfunktionen der Wechselwirkung ihrer magnetischen Momente.

Aus diesem Grunde ist es nützlich, auch die Symmetriecharaktere von Produkten von Eigenfunktionen zu untersuchen. Solche Produkte haben natürlich (wegen des Vorhandenseins von Entartungen, die nicht durch die Gleichheit der Partikel gefordert sind) im allgemeinen nicht bestimmten Symmetriecharakter. Sie lassen sich aber durch Funktionen mit bestimmtem (im allgemeinen verschiedenen) Symmetriecharakter linear darstellen; ebenfalls lassen sich aus ihnen Linearkombinationen bilden, die bestimmten Symmetriecharakter haben. Die Eigenfunktionen der höheren Näherungen schließen sich dann stetig an diese Funktionen mit bestimmtem Symmetriecharakter an.

Wenn die Eigenfunktion Ψ' g'-fach entartet ist (wir zählen hier nur die Entartungen, die durch die Gleichheit der Partikel gefordert sind) und Ψ'' g''-fach, so hat $\Psi'\Psi''$ den Entartungsgrad $g'g''$, weil man in Ψ' und Ψ'' die Indizes unabhängig vertauschen kann.

Wenn Ψ' symmetrisch ist, so hat $\Psi'\Psi''$ und jede unter Vertauschen von Indizes vorgenommene Linearkombination denselben Symmetriecharakter wie Ψ''. Wenn Ψ' antisymmetrisch ist, so hat $\Psi'\Psi''$ und jede durch Vertauschen von Indizes vorgenommene Linearkombination den zu Ψ'' reziproken Symmetriecharakter.

Besonders wichtig ist die Frage, in welchen Fällen eine Eigenfunktion Ψ durch Hinzufügen eines Faktors ψ und Linearkombinieren zu einer symmetrischen oder antisymmetrischen gemacht werden kann. Es gilt folgendes:

Satz 5.

Wenn eine Eigenfunktion Ψ durch Hinzufügen einer Eigenfunktion ψ als Faktor und durch Linearkombination symmetrisch wird, so haben Ψ und ψ den gleichen Symmetriecharakter.	Wenn eine Eigenfunktion Ψ durch Hinzufügen einer Eigenfunktion ψ als Faktor und durch Linearkombination antisymmetrisch wird, so haben Ψ und ψ reziproke Symmetriecharaktere.

Beweis:

Es sei $\Phi(\overline{1, 2 \ldots n})$ eine Funktion, die sich aus $\Psi(1, 2 \ldots n) \cdot \psi(1', 2' \ldots n')$ durch Permutieren der Indizes $1, 2 \ldots n$ untereinander und $1', 2' \ldots n'$ untereinander und durch Linearkombination herstellen läßt. Wir können annehmen, daß Ψ und ψ Normalformen sind. Haben Ψ und ψ verschiedenen Symmetriecharakter, so können die beiden im Beweis von Satz 3 genannten Fälle auftreten. In jedem Falle kann man $\Psi \cdot \psi$ durch Funktionen ausdrücken, die in mindestens zwei Partikeln antisymmetrisch sind, also auch Φ als Summe schreiben, deren jedes Glied in mindestens zwei Partikeln antisymmetrisch ist. Führen wir in dieser Summe alle $n!$-Permutationen der Partikel aus und addieren wir, so erhalten wir (wie man leicht sieht, vgl. Beweis des Hilfssatzes)

$$n! \cdot \Phi = 0.$$

Es sei $\Phi\{1, 2 \ldots n\}$ eine Funktion, die sich aus $\Psi(1, 2 \ldots n) \cdot \psi(1', 2' \ldots n')$ durch Permutieren der Indizes $1, 2 \ldots n$ untereinander und $1', 2' \ldots n'$ untereinander und durch Linearkombination herstellen läßt. Wir können annehmen, daß Ψ und ψ Normalformen sind. Wenn sie nicht gerade reziproken Symmetriecharakter haben, so gibt es zwei Fälle. Entweder gibt es zwei Partikel, in denen Ψ und ψ beide symmetrisch oder beide antisymmetrisch sind, so daß $\Psi \cdot \psi$ symmetrisch ist. Oder Ψ hat die Form $\Psi(\{\alpha_1 \alpha_2\} \alpha_3 \ldots)$ und ψ die Form $\Psi(\overline{\alpha_1 \alpha_2 \alpha_3 \ldots})$. Auch dann kann man $\Psi \cdot \psi$ durch Funktionen ausdrücken, die in mindestens zwei Partikeln symmetrisch sind, also auch Φ als Summe schreiben, deren jedes Glied in mindestens zwei Partikeln symmetrisch ist. Führen wir mit dieser Summe alle $n!$-Permutationen der Partikel aus und addieren wir die geraden Permutationen mit dem $+$-Zeichen, die ungeraden mit dem $-$-Zeichen, so erhalten wir

$$n! \, \Phi = 0.$$

Beschränkte Termmannigfaltigkeit[1].

Unsere bisherigen Überlegungen geben die Symmetriecharaktere an, die in einem quantenmechanischen System möglicherweise auftreten können. Es ist nicht gesagt, daß sie bei jedem System auch wirklich auftreten.

Die Schreibweise

$$\Psi(\{1 \cdots \lambda_1\} \; \{\lambda_1 + 1 \cdots \lambda_1 + \lambda_2\} \cdots)$$

zeigt, daß diese Normalformen eines Symmetriecharakters eine bestimmte Mindestzahl von Knoten haben müssen. Die angegebene Normalform hat mindestens $\sum_\nu \frac{\lambda_\nu(\lambda_\nu - 1)}{2}$ Knoten. Dies legt die Vermutung nahe, daß bei Systemen mit beschränkter Termmannigfaltigkeit nicht alle Symmetriecharaktere auftreten.

---

[1]) Vgl. auch die in Fußnote [3]) S. 788 genannte neue Arbeit von E. Wigner. Da die Darstellung und Ableitung der Ergebnisse jedoch verschieden ist, schien es unzweckmäßig, die beiden hier folgenden Abschnitte wegzulassen.

Um exakte Angaben machen zu können, wollen wir den Grenzübergang zum Fall der verschwindenen Kopplungen betrachten. Die Eigenfunktionen sind im Grenzfall Linearkombinationen von Produkten aus Eigenfunktionen von Systemen mit nur je einer Partikel. Das System ist jetzt stärker entartet, als durch die Gleichheit der Partikel gefordert ist; die Eigenfunktionen können Kombinationen von verschiedenen Symmetriecharakteren sein. Bei schwacher Kopplung dagegen haben die Eigenfunktionen bestimmten Symmetriecharakter; sie gehen bei verschwindener Kopplung in Linearkombination von gleichem Charakter über. Wir erhalten daher die Mannigfaltigkeit der Symmetriecharaktere, wenn wir die Mannigfaltigkeit derjenigen Linearkombinationen von Produkten aus Eigenfunktionen von Systemen mit je einer Partikel betrachten, die bestimmten Symmetriecharakter haben.

Wir sprechen von beschränkter Termmannigfaltigkeit, wenn die Systeme mit je einer Partikel nur endlich viele Terme haben. Wir wollen auch solche Fälle einbeziehen, wo unter Festlegung bestimmter Quantenzahlen für die noch übrigen nur endlich viele Möglichkeiten bestehen (z. B. gibt es im Atom mit einem Elektron zu gegebenem n und l nur $2l + 1$ Werte für m_r, nur zwei Werte für m_s).

Wenn nur ein einziger Term mit der Eigenfunktion α möglich ist, so haben wir bei n gleichen Partikeln Kombinationen von

$$\alpha_1 \alpha_2 \cdots \alpha_n$$

zu bilden. Die sind aber alle symmetrisch. Es existiert also nur der symmetrische Charakter $A(1 + 1 + 1 + \cdots + 1)$ oder $S(n)$.

Wenn nur zwei Terme mit den Eigenfunktionen α und β möglich sind, so haben wir Kombinationen von Funktionen zu bilden, die aus

$$\alpha_1 \alpha_2 \ldots \alpha_\lambda \beta_{\lambda+1} \cdots \beta_n$$

durch Vertauschen von Indizes hervorgehen [1]). Funktionen, die in zwei Partikeln antisymmetrisch sind, lassen sich bilden

$$A(2 + 1 + 1 + \cdots): \quad (\alpha_1 \beta_2 - \beta_1 \alpha_2) \alpha_3 \ldots \beta_n$$
$$A(2 + 2 + 1 + \cdots): \quad (\alpha_1 \alpha_2 \beta_3 \beta_4 - \beta_1 \beta_2 \alpha_3 \alpha_4) \alpha_5 \ldots \beta_n,$$

aber nie Funktionen, die in dreien antisymmetrisch sind. Denkt man sich nämlich eine Funktion $\Psi\{1, 2, 3\}$ als Linearkombination von Funktionen dargestellt, die aus $\alpha_1 \beta_2 \beta_3$ durch Vertauschen von Indizes hervorgehen, so kann man alle 3! Permutationen dieser Kombination hin-

[1]) Diese Darstellung findet sich schon bei W. Heisenberg, ZS. f. Phys. 38, 411, 1926.

schreiben. Addiert man sie, die geraden Permutationen mit dem $+$-Zeichen, die ungeraden mit dem $-$-Zeichen, so erhält man

$$3!\,.\,\Psi\{1, 2, 3\} = 0,$$

da auf der rechten Seite Summen stehen vom Typus

$$(\alpha_1\beta_2 - \alpha_2\beta_1)\,\beta_3 + (\alpha_2\beta_3 - \alpha_3\beta_2)\,\beta_1 + (\alpha_3\beta_1 - \alpha_1\beta_3)\,\beta_2 = 0.$$

Es existieren also höchstens die Symmetriecharaktere, die in Darstellung $A(\lambda_1 + \lambda_2 + \cdots)$ keine Summanden größer als 2 haben oder in der Darstellung $S(\lambda_1 + \lambda_2 + \cdots)$ nicht mehr als zwei Summanden haben.

Da sich entsprechendes für Beschränkung auf mehr als zwei Terme zeigen läßt, können wir sagen:

Ein quantenmechanisches System, das sich bei verschwindender Kopplung in Systeme je einer Partikel zerlegen läßt, die nur je k Terme haben (gegebenenfalls unter gewissen Nebenbedingungen), kann nur solche Symmetriecharaktere $A(\lambda_1 + \lambda_2 + \cdots)$ haben, bei denen kein λ_ν größer als k ist, oder (was dasselbe ist) nur solche Symmetriecharaktere $S(\lambda_1 + \lambda_2 + \cdots)$, die nicht mehr als zwei Summanden λ_ν haben.

Für $k = 2$ (z. B. magnetisches Elektron) erhalten wir folgende Charaktere:

$$\begin{array}{ccccc}
 & A(1) & & & \\
A(2) & & A(1+1) & & \\
 & A(2+1) & & A(1+1+1) & \\
A(2+2) & & A(2+1+1) & & A(1+1+1+1) \\
 & A(2+2+1) & & A(2+1+1+1) & \quad A(1+1+1+1+1)
\end{array}$$

Schema 2.

Bemerkungen über Atomspektren.

Die normale Termordnung der Linienspektren, d. h. die Gruppierung der Terme zu Multipletts, beruht darauf, daß die Wechselwirkung der Elektronenbahnen untereinander (unter Vernachlässigung der magnetischen Momente der Elektronen) schon eine gute Annäherung der wirklichen Termwerte gibt. Die so angenäherten Terme zerfallen nach Heisenberg[1]) in Systeme verschiedenen Symmetriecharakters der Eigenfunktionen Ψ, die in dieser Näherung nicht kombinieren. Berücksichtigen wir in nächster Näherung die magnetischen Momente der Elektronen, so erhalten wir Eigenfunktionen $\Psi\,.\,\psi$ (oder Kombinationen von solchen), worin ψ eine Eigenfunktion der Wechselwirkung der magnetischen Momente ist. Nach Heisenberg[1]) und Dirac[2]) treten nun in

[1]) W. Heisenberg, ZS. f. Phys. **41**, 239, 1927.

[2]) l. c.

Wirklichkeit nur diejenigen Terme auf, deren Eigenfunktionen $\Sigma \Psi \psi$ in den Elektronen antisymmetrisch sind.

Die Betrachtungen des vorigen Abschnitts erlauben uns nun, sofort die Termsysteme der ersten Näherung anzugeben, die auftreten. Es sind dies die, deren Eigenfunktionen Ψ durch die Eigenfunktionen ψ eines Systems mit beschränkter Termmannigfaltigkeit, und zwar mit $k = 2$ zu antisymmetrischen ergänzt werden können. Es sind dies die zu $A(\lambda_1 + \lambda_2 + \cdots)$, wo $\lambda_\nu \leqq 2$ ist, reziproken Charaktere, also $S(\lambda_1 + \lambda_2 + \cdots)$, wo $\lambda_\nu \leqq 2$ ist, oder $A(\lambda_1 + \lambda_2)$, worin höchstens zwei Summanden auftreten. Das folgende Schema 3 gibt sie an:

$$\begin{array}{ccccc} & & A(1) & & \\ & A(2) & & A(1+1) & \\ A(3) & & A(2+1) & & \\ A(4) & & A(3+1) & & A(2+2) \\ A(5) & & A(4+1) & & A(3+2) \end{array}$$

Schema 3.

Sie ergeben nach Hinzufügung der ψ die verschiedenen Multiplizitätssysteme. Wenn Ψ zum Charakter $A(n)$ gehört, also antisymmetrisch ist, so muß ψ symmetrisch sein.

Auf Grund von Heisenbergs Überlegungen[1]) stehen die magnetischen Momente der Elektronen alle gleichgerichtet, dem resultierenden Moment entspricht die Quantenzahl $s = n \cdot \frac{1}{2}$, die Multiplizität ist also $2s + 1 = n + 1$. Wenn Ψ zum Charakter $A\big((n-1)+1\big)$ gehört, so gehört ψ zu $S\big((n-1)+1\big)$; $n - 1$ der Momente stehen gleichgerichtet, eines entgegengesetzt gerichtet, und es ist $s = \frac{n-2}{2}$ und $2s + 1 = n - 1$. Allgemein gehört zum Charakter $A(\lambda_1 + \lambda_2)$ die Multiplizität $2(\lambda_1 - \lambda_2) + 1$. Wir erhalten also für $n = 1, 2 \ldots 5$ folgende Multiplizitäten:

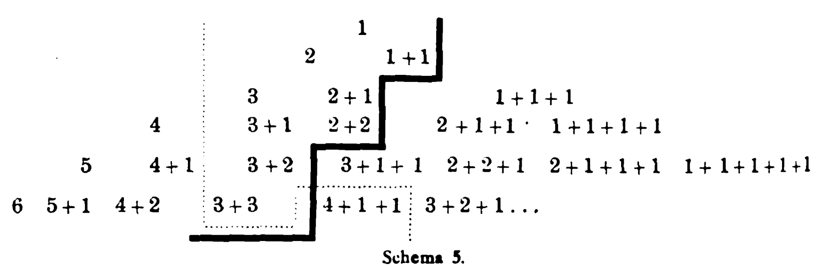
Dubletts		
Tripletts	Singuletts	
Quartetts	Dubletts	
Quintetts	Tripletts	Singuletts
Sextetts	Quartetts	Dubletts

Schema 4.

Betrachten wir nur solche Terme, bei denen alle Elektronen die Quantenzahlen n und l (Haupt- und Nebenquantenzahl) gemeinsam haben,

[1]) l. c. § 3 und § 4.

so kommen im Grenzfall verschwindender Kopplung in der Ψ-Näherung für jedes Elektron nur $2l + 1$ Terme ($m = l, l - 1 \cdots - l$) in Frage. Es treten also nur die Charaktere $A(\lambda_1 + \lambda_2 + \cdots)$ auf, wo $\lambda_1 \leqq 2l + 1$ ist. Wir erhalten also im ganzen für die Ψ-Funktionen zwei Einschränkungen, einmal darf kein Summand der Wignerschen Zerlegung größer als $2l + 1$ sein (wegen der durch festes l auferlegten Beschränkung für Ψ), zweitens dürfen nicht mehr als zwei Summanden auftreten (weil es für die einzelnen magnetischen Momente nur zwei Terme gibt). Das Schema 5 gibt die Beschränkung für äquivalente p-Elektronen an ($l = 1$) es können nur die rechts von ········ und links von ▬▬ stehenden Charaktere für Ψ auftreten. Es sind A-Charaktere gemeint.



Schema 5.

Es gibt also höchstens sechs Elektronen mit gleichen Quantenzahlen n und $l = 1$. Die für $n = 1, 2 \ldots 6$ auftretenden Multiplizitäten sind:

Dubletts
Tripletts Singuletts
Quartetts Dubletts
Tripletts Singuletts
Dubletts
Singuletts

Schema 6.

Allgemein sieht man, daß das höchste n, das sich in zwei Summanden zerlegen läßt, die kleiner als $2l + 1$ sind, $n = 2(2l + 1)$ ist. Es gibt also höchstens $2(2l + 1)$ Elektronen mit gleichen Quantenzahlen n und l. Wir haben damit das bekannte Ergebnis der Systematik der Spektren (Stoner, Pauli) in unsere Betrachtungen eingegliedert.

Eine folgende Arbeit wird sich mit der Anwendung auf Molekeln befassen, bei denen die gleichen Partikeln Kerne sind.

Göttingen, Institut für theoretische Physik.

Zur Deutung der Molekelspektren. III.

Bemerkungen über das Schwingungs- und Rotationsspektrum bei Molekeln mit mehr als zwei Kernen.

Von **F. Hund** in Göttingen.

Mit 7 Abbildungen. (Eingegangen am 28. Mai 1927.)

Im Falle, daß eine vier- oder mehratomige Molekel zwei spiegelbildlich gleiche Anordnungen tiefster potentieller Energie hat, sind diese in jedem stationären Zustand in gleicher Weise vorhanden. Dem Übergang aus der einen Anordnung in das Spiegelbild entspricht eine Frequenz. Diese Tatsache steht mit der Existenz der optischen Isomere nicht im Widerspruch. Die bei gleichen Kernen auftretende Einteilung in nichtkombinierende Termsysteme ergibt sich für die Schwingung durch Betrachtung der Normalkoordinaten; für die Rotation folgt sie aus den Eigenschaften der Eigenfunktionen des Kreisels.

Die Grundlagen zur Aufstellung des quantitativen Termschemas einer Molekel mit zwei (gleichen oder ungleichen) Kernen sind in zwei vorangegangenen Arbeiten[1]) angegeben. Insbesondere wurde dort auch gezeigt, welche Besonderheiten im Falle gleicher Kerne auftreten. Die vorliegende Mitteilung soll sich mit mehratomigen Molekeln beschäftigen. Zur Beschreibung der Termmannigfaltigkeit kann man auch hier von dem Fall ausgehen, in dem der Einfluß der Elektronenbewegung groß ist gegen den der Kernschwingung und dieser wieder groß gegen den der Rotation der Molekeln[2]). Die in I. und II. angewandte Methode, den adiabatischen Übergang eines Systems von mehreren getrennten Atomen oder Ionen in eine Molekel zu betrachten, ergibt auch einige Aussagen über das Elektronenspektrum mehratomiger Molekeln. Doch sei hierauf nicht eingegangen. (Das geringe empirische Material, das vorliegt, ließe auch keine Anwendung zur Deutung von Spektren zu.) Vielmehr soll uns das Schwingungs- und Rotationsspektrum beschäftigen. Bei der Schwingung wird sich eine interessante Verschiedenheit gegen die bisherige Auffassung ergeben, die im Falle gleicher Kerne auch für die Deutung der Spektren wichtig ist. Für die Betrachtung der Rotation liegen schon einige Arbeiten vor, nämlich die Behandlung des symmetrischen und unsymmetrischen Kreisels nach der Quanten-

[1]) F. Hund, ZS. f. Phys. **40**, 742 und **42**, 93, 1927, im folgenden mit I. und II. bezeichnet.

[2]) Wegen der strengen Begründung dieses Näherungsverfahrens vgl. eine demnächst erscheinende Arbeit von Oppenheimer.



mechanik[1]); wir brauchen daher nur einige Bemerkungen über das Rotationsspektrum von solchen Molekeln hinzuzufügen, die gleiche Kerne enthalten.

Die Behandlung der letzteren scheint aus folgendem Grunde wichtig. Wie in II. gezeigt, gibt es Molekeln mit zwei gleichen Kernen, bei denen sowohl das in den Kernen symmetrische, wie das antisymmetrische Termsystem auftritt (z. B. N_2 und N_2^+). Wenn wir der empirisch gemessenen spezifischen Wärme des Wasserstoffs vertrauen dürfen, gilt dies auch für H_2. Zur näheren Erforschung der hinter dieser Tatsache verborgenen Eigenschaft der Wasserstoffkerne kann man die Molekeln von H_2O, NH_3 und CH_4 heranziehen. Wie sich zeigen wird, sind es nur sehr feine Eigenschaften der Spektren oder der spezifischen Wärme dieser Stoffe die Auskunft geben können und die vorliegenden Messungen reichen noch nicht aus zu einer Entscheidung.

Die Schwingungen einer mehratomigen Molekel.

Um die Schwingungen einer mehratomigen Molekel nach der Quantenmechanik zu behandeln, denken wir uns die einzelnen Atome durch Massenpunkte idealisiert. Die Schrödingersche Differentialgleichung lautet dann in erster Näherung

$$\sum_i \frac{1}{2\,m_i} \frac{\partial^2 u}{\partial q_i^2} + \frac{4\,\pi^2}{h^2}\Big(W - \sum_{i,k} \alpha_{ik}\, q_i\, q_k\Big)\, u = 0, \qquad (1)$$

wo die q_i die parallel zu den rechtwinkligen Koordinatenachsen gemessenen Abstände von der Gleichgewichtslage, m_i und α_{ik} dem System eigentümliche Konstante sind, und wo u die gesuchte Funktion der q_i und W die als Eigenwert gesuchte Energie ist. Durch eine Maßstabsänderung und eine orthogonale lineare Transformation der q_i in geeignete neue Koordinaten ξ_i läßt sich die Gleichung (1) in die Form bringen

$$\sum_i \frac{\partial^2 u}{\partial \xi_i^2} + \frac{4\,\pi^2}{h^2}\Big(2\,W - \sum_i \omega_i^2\, \xi_i^2\Big)\, u = 0; \qquad (2)$$

sie läßt sich separieren, d. h. wir erhalten u als Produkt von Funktionen u, die einzeln die Gleichungen

$$\frac{\partial^2 u_i}{\partial \xi_i^2} + \frac{4\,\pi^2}{h^2}\,(2\,W_i - \omega_i^2\, \xi_i^2)\, u_i = 0$$

erfüllen. Wohlgemerkt, die Gleichungen gelten nur für kleine Werte

[1]) F. Reiche und H. Rademacher, ZS. f. Phys. **39**, 444, 1926 und **41**, 453, 1927; R. de L. Kronig und I. I. Rabi, Phys. Rev. **29**, 262, 1927; E. E. Witmer, Proc. Nat. Acad. Amer. **13**, 60, 1927.

der ξ_i; dies wird aber für das folgende genügen. Die ξ_i nennen wir, wie in der klassischen Theorie, „Normalkoordinaten". Der Zusammenhang der Normalkoordinaten mit den Symmetrieeigenschaften des schwingenden Systems ist genau der gleiche wie in der klassischen Theorie.

Bei der Anwendung auf die Schwingungen dreiatomiger Molekeln begegnet uns nichts besonderes. Wir erhalten außer den drei Schwerpunktskoordinaten und drei anderen (den Eulerschen Winkeln entsprechenden) Koordinaten noch drei eigentliche Normalkoordinaten (die mit den Relativabständen der drei Kerne eindeutig zusammenhängen).

Bei mehr als drei Kernen jedoch begegnen wir einem charakteristischen Umstand. Die relativen Abstände (sechs unabhängige Größen bei vier Kernen, zehn Größen mit einer Beziehung bei fünf Kernen usw.) geben keine eindeutige Bestimmung der relativen Lage der Kerne; vielmehr gibt es zu jedem System gegebener Abstände zwei Anordnungen, die einander spiegelbildlich entsprechen. Als Koordinatenraum für die Eigenfunktionen der Schwingung hätten wir dann etwa einen „zweiblätterigen" Raum von so viel Dimensionen, als es unabhängige Relativabstände gibt. Wir können aber auch andere Relativkoordinaten einführen, die die Anordnung der Kerne eindeutig beschreiben und bei denen zwei einander spiegelbildlich entsprechende Anordnungen sich durch das Vorzeichen einer der Koordinaten unterscheiden. Im Falle von vier Kernen, die wir A, B, C, D nennen wollen, können wir etwa die drei Abstände x_1, x_2, x_3 der drei Kerne A, B, C einführen, die Koordinaten x_4 und x_5 zur Bestimmung der Projektion des Punktes D auf die Ebene ABC und schließlich noch die Höhe x_6 des Punktes D über der Ebene ABC; die beiden durch den Umlaufssinn einer Bewegung von A über B nach C unterscheidbaren Seiten dieser Ebene unterscheiden wir durch das Vorzeichen von x_6. Im Koordinatenraum ($x_1 \geqq 0$, $x_2 \geqq 0$, $x_3 \geqq 0$, $-\infty < x_4 < \infty$, $-\infty < x_5 < \infty$, $-\infty < x_6 < \infty$) ist dann die Potentialfunktion $U(x_1 \ldots x_6)$ für positive und negative x_6 vollkommen symmetrisch. Wenn ihr absolutes Minimum nicht gerade bei $x_6 = 0$ liegt, was einer ebenen Anordnung der Kerne entsprechen würde, so hat sie zwei gleich tiefe Minima, deren Koordinaten sich nur durch das Vorzeichen von x_6 unterscheiden. Entsprechendes gilt für Molekeln mit mehr als vier Kernen. Die beiden Anordnungen, bei denen das Potential ein Minimum hat, können wir als Rechts- und Linksanordnung bezeichnen.

Dieses mechanische System ist ganz analog einem früher behandelten eindimensionalen Problem mit zwei gleichen Minima der Potential-



funktion[1]). Dort wie hier zerfallen die Eigenfunktionen in solche, die bei Vertauschen der entsprechenden Koordinatengebiete (mit den oben eingeführten Koordinaten bei Vertauschung von $+x_6$ mit $-x_6$) ungeändert bleiben, und solche, die dabei nur das Vorzeichen ändern. Dies gilt ganz unabhängig davon, ob die hier betrachtete Molekel unter ihren vier oder mehr Kernen gleiche hat oder nicht. Gäbe es nämlich eine Eigenfunktion, die bei Vertauschung der beiden Koordinatengebiete nicht mit ± 1 multipliziert würde, so könnte man durch Addition oder Subtraktion der aus ihr durch solche Vertauschung entstehenden neuen Eigenfunktion stets eine bilden, die in den genannten Gebieten symmetrisch ist, und eine, die antisymmetrisch ist. Beide hätten aber gleichen Eigenwert, und das würde eine besondere Entartung bedeuten.

Wenn das Potential außerhalb des Minimums rasch ansteigt (verglichen mit den Eigenwerten der betrachteten Zustände), so sind die Eigenfunktionen nur in der Nähe der beiden Minima merklich von Null verschieden. Die Abhängigkeit der Eigenfunktionen von der Koordinate, deren Vorzeichenwechsel der spiegelbildlichen Änderung der Anordnung entspricht (wir wollen sie x_n nennen), wird etwa durch Fig. 1 angegeben.

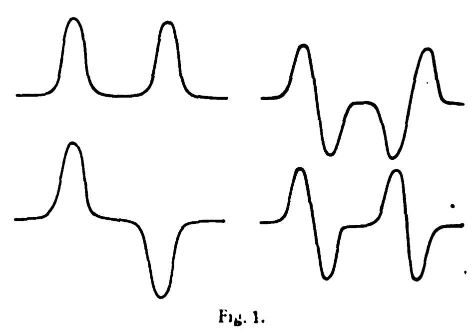


Fig. 1.

Es ist anschaulich klar (und wird nachher durch eine Abschätzung bestätigt), daß in diesem Falle stets die Eigenwerte einer in x_n geraden (symmetrischen) und einer in x_n ungeraden (antisymmetrischen) Eigenfunktion sehr nahe beieinanderliegen, und zwar um so näher, je höher die „Potentialschwelle“ ist, die die beiden Minima des Potentials trennt. Die Summe zweier solcher Eigenfunktionen

$$\psi_1 e^{2\pi i \nu_1 t} + \psi_2 e^{2\pi i \nu_2 t} \tag{3}$$

[1]) Im eindimensionalen Raum tritt der Fall zweier gleichtiefer Minima schon bei der Schwingung zweier Partikeln gegeneinander auf, wenn man die Partikeln als durchdringlich annimmt und die potentielle Energie mit abnehmendem Partikelabstand zu einer endlichen Grenze zunehmen läßt. Sind x und y die Koordinaten der Partikeln, so hängen die Eigenfunktionen (nach Abspalten der Translation) nur von $x-y$ ab, und zwar sind sie entweder gerade oder ungerade Funktionen von $x-y$. Im zweidimensionalen Raum erhalten wir bei zwei schwingenden Partikeln keine solche Einteilung; sie tritt (entsprechend den spiegelbildlich gleichen Gleichgewichtslagen) erst bei drei Partikeln auf.

ergibt eine Schwebung mit der Frequenz $\frac{1}{2}|\nu_1 - \nu_2|$. In der Nähe der Minima ist nämlich $\psi_1 = \pm \psi_2$ und statt

$$a\,(e^{2\pi i \nu_1 t} + e^{2\pi i \nu_2 t})$$

kann man schreiben

$$2\,a\,e^{2\pi i \frac{\nu_1 + \nu_2}{2} t} \cdot \cos 2\,\pi\,\frac{\nu_1 - \nu_2}{2}\,t.$$

Im Grenzfall unendlich hoher Potentialschwelle (starrer Molekel) wird die Schwebungsperiode unendlich lang. Im Falle niedriger Schwelle, also stets bei hinreichend hoher Schwingungsquantenzahl, wird sie kurz und von der Größenordnung einer Schwingungsperiode.

Wir gehen jetzt zur physikalischen Bedeutung dieser formalen Eigenschaften des mechanischen Problems über. Die Tatsache, daß die Eigenfunktionen nur in der Nähe der Minima des Potentials merklich von Null verschieden sind, haben wir im Einklang mit der von Born u. a.[1]) angegebenen Deutung der Eigenfunktion als Wahrscheinlichkeitsfunktion für die Koordinaten so aufzufassen, daß man bei einer experimentellen Bestimmung der Koordinaten der Kerne unserer Molekel fast stets eine Anordnung in der Nähe des einen oder des anderen Minimums finden wird; d. h. man wird die Molekel entweder in der Rechts- oder Linksanordnung finden. Für jede dieser beiden Anordnungen ist die Wahrscheinlichkeit $^1/_2$. Ihre Unterscheidung durch Experiment ist nur möglich, wenn mindestens vier Kerne verschieden sind (auch dann nicht immer). Die Schwebungsperiode haben wir folgendermaßen aufzufassen: Wenn wir eine Molekel in der Linksanordnung festgestellt haben und wir machen eine neue Feststellung innerhalb einer Zeit, die klein ist gegen die Schwebungsperiode, so finden wir mit großer Wahrscheinlichkeit die Molekel wieder im Linkszustand. Lassen wir längere Zeit bis zur zweiten Feststellung verstreichen, so nimmt die Wahrscheinlichkeit, die Molekel im Rechtszustand zu finden, zu.

Die Wahrscheinlichkeit wird ja gegeben durch die Funktion (3), denn sie ist diejenige Kombination der Eigenfunktion $\psi_n e^{2\pi i \nu_n t}$, die für $t = 0$ die durch Beobachtung festgelegte Wahrscheinlichkeit für die Koordinaten angibt. Nach Ablauf der halben Schwebungsperiode ist die Wahrscheinlichkeit für den Linkszustand Null geworden. Dies hat jedoch keine praktische Bedeutung, da in den in Betracht kommended Fällen

[1]) M. Born, ZS. f. Phys. **38**, 803 und **40**, 167, 1926; P. A. M. Dirac, Proc. Roy. Soc. (A) **113**, 621, 1927; P. Jordan, ZS. f. Phys. **40**, 809, 1927; W. Heisenberg, ZS. f. Phys. **43**, 172, 1927. Die Kenntnis der Heisenbergschen Arbeit vor ihrem Erscheinen war mir sehr wertvoll.

die Störungen des Systems immer so groß sind, daß man die Schwebungsfrequenz nicht exakt festlegen kann; wir können dann nur sagen, bei Zeiten, die groß sind gegen die Schwebungsperiode, sind die Wahrscheinlichkeiten für den Links- oder Rechtszustand wieder je $^1/_2$. Auf jeden Fall gibt uns aber die Schwebungsperiode die mittlere Lebensdauer des Links- oder Rechtszustandes.

Die eben behandelte Wahrscheinlichkeit ist prinzipiell zu unterscheiden von einer auch in der klassischen Auffassung vorhandenen, durch Temperatur bedingten Wahrscheinlichkeit für den Übergang der einen Anordnung in die andere.

Wir können also sagen: Wenn bei einer Molekel zwei einander spiegelbildlich entsprechende und verschiedene Anordnungen der Kerne möglich sind, so sind die stationären Zustände nicht Bewegungen in der Nähe einer der beiden Gleichgewichtsanordnungen. Jeder stationäre Zustand ist vielmehr aus Rechts- und Linksanordnungen gleichmäßig zusammengesetzt. Bei den höher angeregten Schwingungen ist die mittlere Lebensdauer einer Rechts- oder Linksanordnung von der Größenordnung der Schwingungsperiode. Bei den tiefen Schwingungszuständen und hinreichend fester Bindung der Kerne aneinander kann diese mittlere Lebensdauer sehr groß werden[1]).

Das Paradoxon der optischen Isomeren.

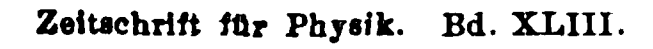
Es könnte scheinen, als stünde die Tatsache, daß die Rechts- oder Linksanordnung einer Molekel nicht Quantenzustand ist, im Widerspruch mit der Existenz der optischen Isomeren, d. h. mit der Existenz von Stoffen, deren Molekeln ihrer chemischen Formel nach in zwei einander spiegelbildlich entsprechenden Formen existieren können und die infolge dieses

[1]) Diese mittlere Lebensdauer hat nichts mit einer Strahlung zu tun, sondern beruht darauf, daß für die Koordinaten eines Systems im wesentlichen nur zwei Möglichkeiten existieren, daß also eine Beobachtung der Koordinaten in gewissen Teilabständen gelegentlich ein Umspringen liefert. Ein einfacheres quantenmechanisches System mit dem gleichen Verhalten ist die Bewegung eines Elektrons im Felde zweier festgehaltener gleicher Kerne (Zweizentrenproblem; vgl. I.). Die Eigenwerte rücken einander paarweise sehr nahe, wenn der Abstand der Zentren groß ist. In tiefen Quantenzuständen ist dann das Elektron mit erdrückender Wahrscheinlichkeit entweder nahe bei dem einen oder nahe bei dem anderen Kern. Eine Schwebungsfunktion bestimmt die Wahrscheinlichkeit, daß das Elektron, nachdem es einmal bei dem einen Kern beobachtet war, nach einer gewissen Zeit noch beim gleichen Kern ist. — Die Schwebungsfrequenz wird bei Annäherung der Kerne zu atomaren Dimensionen von der Größenordnung optischer Frequenzen.

asymmetrischen Baues die Polarisationsebene des Lichtes links oder rechts herum drehen. Bei diesen „sehen“ wir direkt, daß die Kerne der Molekeln sich in Rechts- oder Linksanordnung befinden und auch lange in der einmal vorhandenen Anordnung bleiben. Zwar nimmt das Drehvermögen solcher Körper im Laufe der Zeit ab, was man so auffaßt, daß immer mehr Molekeln aus der ursprünglichen Anordnung in die spiegelbildlich entgegengesetzte übergehen, bis eben beide gleichverteilt sind. Aber wir kennen Substanzen, bei denen nach Monaten noch keine Abnahme des Drehvermögens nachzuweisen ist. Um zu zeigen, wie groß Lebensdauern von Rechts- oder Linkszuständen sein können, sei daran erinnert, daß doch auch unser Körper unsymmetrisch gebaut ist, und zwar bei der überwiegenden Mehrzahl der Menschen in gleicher Weise. Dies deutet darauf hin, daß unter den für die Vererbung in Betracht kommenden Substanzen asymmetrisch gebaute Teilchen vorhanden sein müssen, die, solange die Menschheit existiert, stets dieselbe Art der beiden (an sich gleichwahrscheinlichen) Asymmetrieen haben. Die Lebensdauer (Schwebungsperiode) dieser asymmetrischen Anordnungen muß also mindestens von der Größenordnung geologischer Zeiträume sein. Eine ähnliche Erscheinung finden wir in den Bakterien (Pasteur), die nur die eine Art zweier spiegelbildlicher Isomeren als Nahrung aufnehmen können. Die Lebensdauer der Zustände der asymmetrischen Enzyme, die dafür verantwortlich zu machen sind, muß groß sein gegen die Zeit, seit der es die betreffende Art gibt[1]).

Die Auflösung dieser scheinbaren Schwierigkeiten ist durch das früher Gesagte schon angedeutet. Wir müssen zeigen, daß die Quantenmechanik die Lebensdauer der Links- oder Rechtszustände ebenso groß liefert, wie die experimentelle Untersuchung der Spiegelbildisomeren ergibt.

Wir machen dazu eine Betrachtung, die eine Abschätzung der Größenordnung des Logarithmus der Lebensdauer liefert. Die wesentliche Ursache für große Schwebungsperioden ist die rasche Abnahme der Eigenfunktionen bei Entfernung aus dem Minimum des Potentials. Den Haupteinfluß auf unsere Abschätzung hat also der asymptotische Verlauf der Eigenfunktion für große Abstände vom Minimum. Da wir uns die Bindungen der Kerne aneinander als quasielastisch vorstellen können,



[1]) Es könnte allerdings auch Organismen geben, von denen ein Teil „links frißt“, ein anderer Teil „rechts frißt“ und die sonst gleich oder spiegelbildlich gebaut sind. Dann könnte man nicht ohne weiteres auf diese lange Lebensdauer schließen.

dürfen wir die Eigenfunktion asymptotisch durch e^{-x^2} darstellen, wo x den Abstand vom Minimum angibt[1]).

Wir benutzen die Tatsache, daß die Funktion

$$\psi_0 = e^{-2\pi^2 \frac{m\nu}{h}(x-a)^2}$$

die Eigenfunktion des Grundzustandes eines harmonischen Oszillators mit der Masse m, der Frequenz ν und der Gleichgewichtslage a ist. Drücken wir den Exponenten durch den Wert $V = 2\pi^2\nu^2 a^2 m$ des Potentials an der Stelle $x = 0$ und das Schwingungsquant $Q = h\nu$ aus, so lautet die Eigenfunktion

$$\psi_0 = e^{-\frac{V}{Q}\left(\frac{x}{a}-1\right)^2} \tag{4}$$

und die Differentialgleichung

$$\psi'' = \psi \cdot \frac{4V(U-W_0)}{a^2 Q^2}.$$

Das mechanische System einer Molekel mit mehreren Kernen idealisieren wir etwas, indem wir zunächst annehmen, die Koordinate $x_n = x$, deren Zeichenwechsel der Vertauschuug von rechts und links entspricht, sei abseparierbar und das Potential sei für bestimmte Werte der übrigen Koordinaten und $x > 0$ proportional $(x-a)^2$. Für $x < 0$ gilt dann Proportionalität mit $(x+a)^2$. Ferner sei die Höhe V der Schwelle groß gegen das Schwingungsquant Q. Für $x > 0$ erfüllt (4) die Schrödingersche Differentialgleichung, erfüllt aber nicht die Randbedingungen, die für $x = \infty$ Endlichkeit von ψ und für $x = 0$ Verschwinden von ψ' (symmetrische Funktion) oder ψ (antisymmetrische Funktion) fordern. Vielmehr erhalten wir zwei Eigenwerte

$$W_1 = W_0 - q_1; \quad W_2 = W_0 + q_2$$

und zwei Eigenfunktionen

$$\psi_1 = e^{-\frac{V}{Q}\left(\frac{x}{a}-1\right)^2} + \varphi_1(x),$$

$$\psi_2 = e^{-\frac{V}{Q}\left(\frac{x}{a}-1\right)^2} - \varphi_2(x),$$

---

[1]) Vgl. hierfür und für das folgende die Behandlung des harmonischen Oszillators bei E. Schrödinger, Ann. d. Phys. **79**, 489, 1926.

wo φ_1 und φ_2 stets klein sind. Bei $x = 0$ muß die Ableitung von ψ_1 verschwinden. Es ist also

$$0 = \int_0^\infty \psi'' dx = \frac{4V}{a^2 Q^2} \cdot \int_0^\infty (\psi_0 + \varphi_1)(U - W_0 + q_1)\, dx$$

$$= \frac{4V}{a^2 Q^2} \int_0^\infty \psi_0 (U - W_0)\, dx + q_1 \cdot \frac{4V}{a^2 Q^2} \int_0^\infty \psi_0\, dx$$

$$+ \frac{4V}{a^2 Q^2} \int_0^\infty \varphi_1 (U - W_0 + q_1)\, dx.$$

Von diesen drei Gliedern ist das erste $-\psi_0'(0)$; das Integral im zweiten Gliede ist das Fehlerintegral und nur unmerklich von

$$\int_{-\infty}^\infty \psi_0\, dx = a\sqrt{\pi}\sqrt{\frac{Q}{V}}$$

verschieden; das dritte Glied ist sicher wesentlich kleiner als das erste, wir lassen es daher weg. Es folgt

$$q_1 = \frac{1}{2\sqrt{\pi}} \cdot \sqrt{V.Q}\, e^{-\frac{V}{Q}}.$$

Bei $x = 0$ muß ferner ψ_2 verschwinden. Das gibt

$$0 = \int_0^\infty \int_0^x \psi'' dx^2 = \psi_0(0) - q_2 \cdot \frac{4V}{a^2 Q^2} \int_0^\infty \int_x^\infty \psi_0\, dx^2$$

$$= e^{-\frac{V}{Q}} - q_2 \cdot \frac{4V}{a^2 Q^2} \cdot a^2 \sqrt{\pi} \sqrt{\frac{Q}{V}}$$

und

$$q_2 = \frac{1}{4\sqrt{\pi}} \frac{Q}{V} \sqrt{V.Q}\, e^{-\frac{V}{Q}},$$

d. h. q_2 kann gegen q_1 vernachlässigt werden und der Abstand der beiden Energieniveaus wird

$$q = \frac{1}{2\sqrt{\pi}} \sqrt{V.Q}\, e^{-\frac{V}{Q}};$$

die Schwebungsperiode ist $\frac{h}{q} = T$; wenn wir für die Schwingungsperiode h/Q die Abkürzung τ einführen, erhalten wir

$$\frac{T}{\tau} = 2\sqrt{\pi \frac{Q}{V}}\, e^{\frac{V}{Q}}. \tag{5}$$

V/Q dürfte in den meisten Fällen eine Zahl von der Größenordnung 100 sein. Sie wächst mit der Kompliziertheit der Molekel, indem bei komplizierten Molekeln die Änderung von x mit der gleichzeitigen Verschiebung sehr vieler Kerne verknüpft ist.

Zur Veranschaulichung der Größe von (5) geben wir in Tabelle 1 die Werte von T/τ für einige Werte von V/Q und daneben die Größenordnung von T, wenn wir $\tau = \frac{1}{3 \cdot 10^{13}}$ sec setzen (entspricht Wellenzahl 1000 cm^{-1}).

Tabelle 1.

V/Q	T/τ	T
10	$2,4 \cdot 10^4$	$8 \cdot 10^{-10}$ sec
20	$3,8 \cdot 10^8$	10^{-5} sec
30	$6,9 \cdot 10^{12}$	0,2 sec
40	$1,3 \cdot 10^{17}$	1 Stunde
50	$2,9 \cdot 10^{21}$	3 Jahre
60	$5,2 \cdot 10^{25}$	$6 \cdot 10^4$ Jahre
70	$1,1 \cdot 10^{30}$	10^9 Jahre

Symmetriecharakter der Schwingungen, wenn die Molekel gleiche Kerne enthält.

Erster Fall: die potentielle Energie hat nur eine tiefste Stelle.

Im Falle, daß einige oder alle Kerne einer Molekel gleich sind, zerfallen die stationären Zustände in verschiedene Systeme, die nicht miteinander kombinieren[1]). Für die Anwendungen auf Molekeln erweist sich die in einer vorangegangenen Arbeit[2]) gegebene Darstellung der nichtkombinierenden Termsysteme durch „Symmetriecharaktere“ als angenehm. Strenggenommen darf man nur dem gesamten Zustand einen solchen „Symmetriecharakter“ zuschreiben. Wenn wir aber die Rotation als kleine Störung der Schwingung und diese als kleine Störung der Elektronenbewegung ansehen, können wir jedem dieser Teile eines Terms einen Symmetriecharakter zuschreiben. In diesem Sinne wollen wir jetzt die Schwingung allein betrachten. In diesem Falle können Terme verschiedenen Symmetriecharakters miteinander kombinieren.

Im Falle von zwei Kernen und keinen weiteren sind die Schwingungen in den Kernen stets symmetrisch. Im Falle von mindestens drei Kernen, von denen mindestens zwei gleich sind, treten jedoch mehr

[1]) W. Heisenberg, ZS. f. Phys. **38**, 411; **39**, 499, 1926; **41**, 239, 1927. E. Wigner, ebenda **40**, 492, 1926; **40**, 883, 1927.

[2]) F. Hund, ebenda **43**, 788, 1927; im folgenden mit „Symmetriecharaktere“ bezeichnet.

Symmetriecharaktere auf. In den Fällen, wo die potentielle Energie ein einziges tiefstes Minimum hat, kennzeichnen die relativen Abstände der Partikeln oder bei kleinen Schwingungen die Normalkoordinaten eindeutig die Lage der Systempunkte. Für die Feststellung des Symmetriecharakters sind die letzteren besonders geeignet; denn einerseits werden sie bei Vertauschung von gleichen Kernen in sehr einfacher Weise abgeändert, andererseits hängt die Schrödingersche Eigenfunktion (die wir zur Beschreibung der Zustände benutzen) sehr einfach von den Normalkoordinaten ab. Die Aufgabe, den Symmetriecharakter der Schwingungsterme aufzufinden, ist daher mit der Angabe der Normalkoordinaten gelöst. Wir gehen auf einige Fälle genauer ein.

Zwei gleiche Kerne, ein anderer Kern (z. B. H_2O). Für den Fall, daß das Minimum der Energie einer Dreiecksanordnung entspricht, sind die drei Normalkoordinaten [siehe Brester[1])] in leicht verständlicher Weise durch Fig. 2 angegeben. Bei Vertauschung der beiden gleichen Kerne bleiben ξ und η ungeändert, ζ wechselt das Zeichen. Die Schrödingersche Eigenfunktion, die zu den Quantenzahlen $n_\xi n_\eta n_\zeta$ gehört, ist in $\xi\,(\eta, \zeta)$ gerade, wenn $n_\xi\,(n_\eta,\, n_\zeta)$ gerade ist, sonst ungerade. Sie ist also in den beiden gleichen Kernen symmetrisch, wenn $n_\zeta = 0, 2, 4 \ldots$ ist (n_ξ, n_η beliebig) und antisymmetrisch, wenn $n_\zeta = 1, 3, 5 \ldots$ ist. Dieses Ergebnis wird nicht geändert, wenn die dem Minimum entsprechende Anordnung der symmetrische Stab ist.

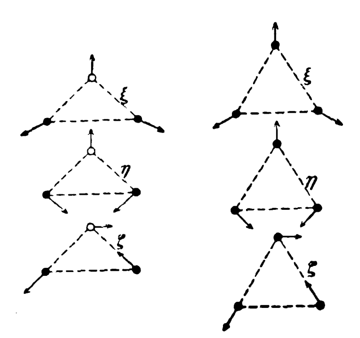


Fig. 2. Normalkoordinaten beim Typ H_2O.

Fig. 3. Normalkoordinaten beim Typ O_3.

Drei gleiche Kerne und kein anderer (z. B. O_3). Von den drei Normalkoordinaten sind zwei (η und ζ) unbestimmt. Wir können sie (orthogonal) so wählen, wie Fig. 3 angibt. Man sieht sofort, ξ bleibt bei Vertauschung irgendwelcher Kerne ungeändert und n_ξ hat keinen Einfluß auf den Symmetriecharakter. Die Abhängigkeit der potentiellen Energie von η und ζ ist so, daß drei voneinander um 120° verschiedene gleichberechtigte Richtungen der $(\eta\,\zeta)$-Ebene existieren. Die Eigenfunktionen sind, wenn wir nur die in η und ζ quadratischen Glieder der potentiellen

[1]) C. J. Brester, Kristallsymmetrie und Reststrahlen. Diss. Utrecht 1923.

Energie berücksichtigen, $(n + 1)$-fach entartet, wo n die Quantenzahl ist $(n = n_\eta + n_\zeta)$. Bei Berücksichtigung weiterer Glieder im Potential wird diese Entartung so weit aufgehoben, daß nur noch diejenigen Entartungen bleiben, die durch die Gleichheit der drei genannten Richtungen gefordert werden. Das Aussehen der Eigenfunktionen wird besser als durch Formeln durch Fig. 4 angegeben. Setzen wir

$$\eta = \varrho \cos \varphi$$
$$\zeta = \varrho \sin \varphi,$$

so haben die Eigenfunktionen die Form

$$\Psi(\eta \zeta) = f_l(\varrho) \begin{matrix} \cos m \varphi \\ \sin m \varphi. \end{matrix}$$

Ist l die Zahl der Nullstellen von $f_l(\varrho)$, so ist $n = 2l + m$.

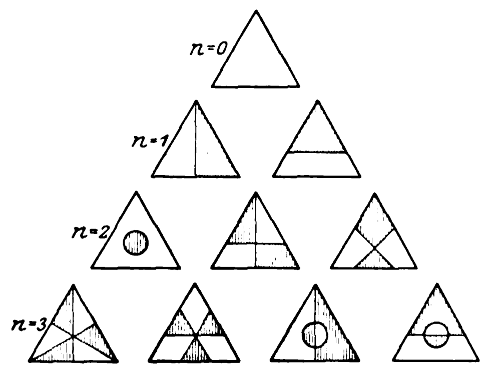


Fig. 4. Symmetriecharaktere bei „Doppelschwingungen".

Die Vertauschung zweier Kerne entspricht der Vertauschung zweier der drei gleichberechtigten Richtungen. Wir erhalten also für

$n = 0$: einen in den Kernen symmetrischen Term,

$n = 1$: zwei Terme von entartetem Symmetriecharakter $\Psi(\{12\}3)$ oder $\Psi(\overline{12},3)$ (die Entartung wird also durch die höheren Glieder im Potential nicht aufgehoben),

$n = 2$: einen symmetrischen Term $\Psi(\overline{123})$ und zwei zusammenfallende vom Charakter $\Psi(\{12\}3)$,

$n = 3$: einen symmetrischen, einen antisymmetrischen und zwei zusammenfallende entartete,

$n = 2m$: einen symmetrischen Term und m Doppelterme vom entarteten Charakter,

$n = 2m + 1$: einen symmetrischen, einen antisymmetrischen Term und m Doppelterme vom entarteten Charakter.

Mit diesen Angaben ist auch die Frage völlig beantwortet, wie die in erster Näherung $(n+1)$-fach entarteten, den klassischen Doppelschwingungen entsprechenden Terme bei Berücksichtigung höherer Glieder aufspalten. Dabei wird allerdings von Aufspaltungen abgesehen, die erst bei zunehmender Rotation auftreten.

Drei gleiche Kerne und ein anderer. Ebene Gleichgewichtsanordnung (CO_3). Zu den drei Normalkoordinaten des eben betrachteten Falles kommt eine neue, die sich bei Vertauschen von Kernen nicht ändert. Der Symmetriecharakter bestimmt sich also genau wie in dem eben betrachteten Falle.

Symmetriecharakter der Schwingung, wenn die Molekel gleiche Kerne enthält.

Zweiter Fall: die potentielle Energie hat zwei tiefste Stellen.

Wir wollen jetzt von dem wichtigsten Falle sprechen, nämlich daß mehr als drei Kerne da sind und das Minimum der potentiellen Energie zu einer nicht ebenen Anordnung gehört. Die relativen Abstände oder die Normalkoordinaten bestimmen dann die Anordnung der Kerne nicht eindeutig, und wir haben bei der Bestimmung des Symmetriecharakters darauf zu achten, daß bei Vertauschung zweier Kerne außer einer Änderung der Normalkoordinaten noch eine weitere auftritt, die wir etwa in dem früher betrachteten zweiblättrigen Koordinatenraum als Übergang von einem Blatt in das andere auffassen können. Zu jedem Wert der den Normalkoordinaten entsprechenden Quantenzahlen erhalten wir zwei (für niedrige Quantenzahlen sehr nahe benachbarte) stationäre Zustände.

Für die Symmetriecharaktere zweier solcher Zustände gilt ein einfacher Satz: Das Produkt ihrer Eigenfunktionen ist in allen gleichen Kernen antisymmetrisch. Die beiden Zustände haben reziproken Symmetriecharakter[1]).

Beweis: Für hinreichend kleine Abweichungen der Koordinaten vom Minimum der potentiellen Energie gehören zu den beiden betrachteten Zuständen in einem Blatte des Koordinatenraumes die gleichen Funktionen, im anderen Blatte Funktionen, die sich nur durch das Vorzeichen unterscheiden. Ihr Produkt ändert daher bei jeder Vertauschung zweier Kerne das Vorzeichen.

In dem Falle, wo die beiden benachbarten Terme so nahe beieinander liegen, daß es keinen Sinn hat, sie zu trennen, wird die Zahl der Sym-

[1]) Über diesen Begriff vgl. Symmetriecharaktere S. 796 und Satz 5, S. 799.

metriecharaktere auf etwas mehr als die Hälfte herabgedrückt, nämlich auf das „halbe Schema“ [1]). Der Unterschied eines Charakters von seinem reziproken fällt fort. Die Symmetriecharaktere sind nicht mehr bestimmt durch alle Permutationen der Kerne, sondern nur durch die, die durch eine Bewegung des starrgedachten Kerngerüstes verwirklicht werden können.

Drei gleiche Kerne und ein anderer (z. B. NH_3). Von den sechs Normalkoordinaten liegen (vgl. Brester) zwei ($\xi_1 \xi_2$) parallel zur Symmetrieachse der Gleichgewichtsanordnung; sie bleiben ungeändert, wenn man irgend eine Deckoperation der Gleichgewichtsanordnung ausführt. Wenn also alle Quantenzahlen außer n_1 und n_2 (die ξ_1 und ξ_2 entsprechen mögen) Null sind, erhalten wir zu jedem Wertepaar n_1, n_2 zwei nahe benachbarte (oder praktisch zusammenfallende) Terme, von denen der eine symmetrisch, der andere antisymmetrisch in den drei gleichen Kernen ist. Weiter haben wir zwei Paare $\xi_3 \xi_4$ und $\xi_5 \xi_6$ von Normalkoordinaten. Für die Abhängigkeit der potentiellen Energie von jedem dieser Paare und für die Koordinatenänderungen, die bei einer Vertauschung von Kernen auftreten, gilt das oben im Falle einer Molekel mit drei gleichen Kernen und keinen anderen Gesagte. Nur gehören zu jedem Werte der Quantenzahlen doppelt soviel Terme als dort angegeben; neben dem symmetrischen tritt stets der antisymmetrische auf und umgekehrt, neben einem entarteten stets noch ein entarteter.

Tabelle 2.

$n_3 + n_4$	$n_5 + n_6$	Symmetriecharakter
0	0	symmetrisch, antisymmetrisch
1	0	entartet, entartet
0	1	
2	0	symmetrisch, antisymmetrisch, entartet, entartet
0	2	
..	..	. . . .
1	1	symmetrisch, symmetrisch, antisymmetrisch, antisymmetrisch, entartet, entartet

Tabelle 2 gibt die Symmetriecharaktere für einige Werte der Quantenzahlen an (n_1 und n_2 haben keinen Einfluß).

Um im Falle, daß $n_3 + n_4$ und $n_5 + n_6$ beide von Null verschieden sind, den Symmetriecharakter zu bestimmen, denke man sich die Eigen-

[1]) Symmetriecharaktere S. 796.

funktion für kleine $\xi_3 \xi_4 \xi_5 \xi_6$ als Produkt von Funktionen geschrieben, deren eine nur von $\xi_3 \xi_4$ und deren andere nur von $\xi_5 \xi_6$ abhängt. Aus Tabelle 2 läßt sich auch die Art der Aufspaltung ersehen, die unter dem Einfluß der höheren Glieder im Potential auftritt (unter Absehung von den Aufspaltungen, die unter dem Einfluß der Rotation auftreten).

Vier gleiche Kerne und ein anderer (z. B. CH_4). Wenn die Gleichgewichtsanordnung ein reguläres Tetraeder ist mit dem ungleichen Kern im Mittelpunkt, so haben wir nach Brester[1]) zwei Tripel $\xi_1 \xi_2 \xi_3$ und $\xi_4 \xi_5 \xi_6$ von entarteten Normalkoordinaten (entsprechend den aktiven dreifachen Schwingungen der klassischen Theorie), ferner ein Paar $\xi_7 \xi_8$ entarteter Koordinaten (entsprechend der inaktiven Doppelschwingung) und eine nichtentartete Koordinate ξ_9 (entsprechend der inaktiven einfachen Schwingung).

Die Abhängigkeit des Potentials von $\xi_1 \xi_2 \xi_3$ hat, wenn wir $\xi_1 \xi_2 \xi_3$ als rechtwinklige Koordinaten auffassen, die Symmetrie eines regulären Tetraeders. Die Vertauschung zweier Kerne entspricht (abgesehen vom Übergang in das andere Blatt des Koordinatenraumes) einer Vertauschung zweier Tetraederecken. Von besonderer Wichtigkeit für das Spektrum ist der Symmetriecharakter der Zustände $n_1 + n_2 + n_3 = 0$ und $n_1 + n_2 + n_3 = 1$. Zum ersten Werte der Quantenzahl gehören zwei benachbarte Terme, von denen der tiefere symmetrisch, der höhere antisymmetrisch ist (in den wirklich auftretenden Fällen hat es wohl schon keinen Sinn mehr, sie zu trennen). Zum zweiten Werte gehören zwei Terme, deren jeder das Gewicht zwei hat und den Symmetriecharakter $\Psi(\{12\}\overline{34})$ [oder, was dasselbe ist, $\Psi(\overline{123},4)$][2]).

Bei der allgemeinen Untersuchung der Symmetriecharaktere kann man so verfahren, daß man statt $\xi_1 \xi_2 \xi_3$ räumliche Polarkoordinaten einführt. Für kleine Werte der Koordinaten wird dann die Eigenfunktion ein Produkt aus einer Funktion des Radius und einer Kugelfunktion. Man hat dann die Symmetrieeigenschaften der Kugelfunktion in bezug auf das reguläre Tetraeder zu untersuchen, eine Aufgabe, auf die vielleicht später einmal eingegangen werden soll.

Symmetriecharaktere der Rotationen.

Im Sinne unseres Näherungsverfahrens haben wir jetzt die Rotation der Molekeln zu betrachten. Dabei können wir die Kerne als starr verbunden und in der Anordnung denken, die dem Minimum der potentiellen

[1]) C. J. Brester, l. c. S. 83.
[2]) Symmetriecharaktere S. 792.

Energie entspricht. Solche Körper (unsymmetrischer und symmetrischer Kreisel) sind schon nach der Quantenmechanik behandelt. Wir haben nur im Falle gleicher Kerne noch den Symmetriecharakter der Eigenfunktionen zu betrachten.

Zwei gleiche und ein anderer Kern. Als Beispiel wählen wir eine Molekel mit zwei gleichen und einem andern Kern. Wir wollen dabei zunächst annehmen, daß die beiden Trägheitsmomente in der Ebene der drei Kerne einander gleich sind (was bei H_2O nicht der Fall ist). Wir bestimmen die Lage der Molekel durch die Eulerschen Winkel $\vartheta\,\psi\,\varphi$, wo ϑ und ψ in bekannter Weise die Normale der Molekelebene bestimmen und φ den Winkel zwischen der Richtung vom Schwerpunkt nach dem ungleichen Kern und der Knotenlinie angibt (Fig. 5). Eine Vertauschung der beiden gleichen Kerne ersetzt ϑ durch $\pi - \vartheta$, ψ durch $\pi + \psi$ und φ durch $-\varphi$. Nach Reiche und Rademacher[1]) sind die Eigenwerte

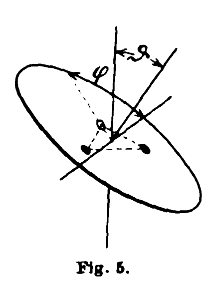


Fig. 5.

$$W = \frac{h^2}{8\pi^2}\left[\frac{1}{A}p(p+1) + \left(\frac{1}{C} - \frac{1}{A}\right)\tau^2\right], \tag{6}$$

wo C das Trägheitsmoment für Drehungen um die Kernachse ist, A das für Drehungen senkrecht dazu ($C = 2A$), und p und τ ganze Zahlen sind. Die Eigenfunktionen können in der Form

$$\left.\begin{array}{l} v_{\varrho\sigma\tau}\left(\sin\frac{\vartheta}{2}\right)\cdot e^{\pm i(\sigma\psi + \tau\varphi)} \\ v_{\varrho\sigma\tau}\left(\cos\frac{\vartheta}{2}\right)\cdot e^{\pm i(\sigma\psi - \tau\varphi)} \end{array}\right\} \tag{7}$$

geschrieben werden, wo $\sigma \geqq 0$, $\tau \geqq 0$, ferner

$$v_{\varrho\sigma\tau}\left(\sin\frac{\vartheta}{2}\right) = \cos^s\frac{\vartheta}{2}\cdot\sin^d\frac{\vartheta}{2}\cdot F\left(-\varrho,\ 1+s+d,\ 1+d,\ \sin^2\frac{\vartheta}{2}\right),$$

$$s = \sigma + \tau,$$
$$d = |\sigma - \tau|,$$

$$p = \varrho + \frac{s+d}{2}$$

---

[1]) F. Reiche u. H. Rademacher, l. c.; R. de L. Kronig u. I. I. Rabi, l. c.

ist. Um Ausdrücke zu erhalten, die bei Vertauschen von ϑ und $\pi - \vartheta$ sich in einfacher Weise ändern, bilden wir folgende vier linearen Kombinationen von (7):

$$\left.\begin{array}{r} \left[v\left(\sin\frac{\vartheta}{2}\right) + v\left(\cos\frac{\vartheta}{2}\right)\right]\cos\sigma\psi\cos\tau\varphi \\ -\left[v\left(\sin\frac{\vartheta}{2}\right) - v\left(\cos\frac{\vartheta}{2}\right)\right]\sin\sigma\psi\sin\tau\varphi \end{array}\right\} \tag{8a}$$

$$\left.\begin{array}{r} \left[v\left(\sin\frac{\vartheta}{2}\right) - v\left(\cos\frac{\vartheta}{2}\right)\right]\cos\sigma\psi\cos\tau\varphi \\ -\left[v\left(\sin\frac{\vartheta}{2}\right) + v\left(\cos\frac{\vartheta}{2}\right)\right]\sin\sigma\psi\sin\tau\psi \end{array}\right\} \tag{8b}$$

$$\left.\begin{array}{r} \left[v\left(\sin\frac{\vartheta}{2}\right) + v\left(\cos\frac{\vartheta}{2}\right)\right]\sin\sigma\psi\cos\tau\varphi \\ +\left[v\left(\sin\frac{\vartheta}{2}\right) - v\left(\cos\frac{\vartheta}{2}\right)\right]\cos\sigma\psi\sin\tau\varphi \end{array}\right\} \tag{8c}$$

$$\left.\begin{array}{r} \left[v\left(\sin\frac{\vartheta}{2}\right) - v\left(\cos\frac{\vartheta}{2}\right)\right]\sin\sigma\psi\cos\tau\varphi \\ +\left[v\left(\sin\frac{\vartheta}{2}\right) + v\left(\cos\frac{\vartheta}{2}\right)\right]\cos\sigma\psi\sin\tau\varphi \end{array}\right\} \tag{8d}$$

Man sieht, für $\tau > 0$ gibt es zu jeder Funktion, die in den gleichen Kernen symmetrisch ist, auch eine solche, die antisymmetrisch ist. Für $\tau = 0$ fallen alle Glieder weg, die $\sin\tau\varphi$ enthalten; ferner ist $v\left(\sin\frac{\vartheta}{2}\right) = \pm v\left(\cos\frac{\vartheta}{2}\right)$. Da die Zahl der Knoten der Funktion $v\left(\sin\frac{\vartheta}{2}\right)$ gleich ϱ sein muß, ist $v\left(\sin\frac{\vartheta}{2}\right) = v\left(\cos\frac{\vartheta}{2}\right)(-1)^{\varrho}$; d. h. bei Vertauschen der gleichen Kerne wird die Eigenfunktion mit $(-1)^{\varrho+\sigma} = (-1)^{p}$ multipliziert. Die Rotationszustände mit geradem p und $\tau = 0$ sind also symmetrisch, die Zustände mit ungeradem p und $\tau = 0$ sind antisymmetrisch, die Zustände mit $\tau > 0$ sind aus beiden zusammengesetzt.

Damit haben wir zugleich die Symmetriecharaktere der Rotationsterme des tiefsten Schwingungszustandes und derjenigen höheren Schwingungszustände, bei denen die Eigenfunktion der Schwingung in den gleichen Kernen symmetrisch ist. Sie werden in Fig. 6 dargestellt [—— bedeutet symmetrischen, - - - antisymmetrischen Term je mit dem Gewicht $2p + 1$, $\underline{\underline{---}}$ einen aus symmetrischem und antisymmetrischem

zusammengesetzten Term mit dem Gewicht $2(2p+1)$]. In solchen Fällen, wo die Eigenfunktion der Schwingung antisymmetrisch ist (n_ζ ungerade in unserer früheren Bezeichnung), sind die Zustände mit geradem p und $\tau = 0$ antisymmetrisch, die mit ungeradem p und $\tau = 0$ symmetrisch (Fig. 6 gibt die Verhältnisse wieder, wenn man —— für antisymmetrisch und - - - für symmetrisch nimmt).

Aus den Überlegungen von Rademacher und Reiche über die Kombinationen der Terme eines symmetrischen Kreisels folgt unter Mitberücksichtigung der Abhängigkeit von den Schwingungskoordinaten

$$\Delta p = 0, \pm 1; \qquad \Delta \tau = \pm 1$$

(wie aus dem Korrespondenzprinzip); hierzu kommt nun noch die Regel, daß nur Terme mit gleichem Symmetriecharakter kombinieren. Für die Banden, die einer Kombination von n_ζ gerade mit n_ζ gerade entsprechen, ergibt sich daraus ein symmetrischer Bau in der Umgebung der „Nulllinie" (zwischen $\Delta p = 0$, $\Delta \tau = 1$ und $\Delta p = 0$, $\Delta \tau = -1$). Für die anderen Banden ergibt sich nur dann ein symmetrischer Bau, wenn die beiden nichtkombinierenden Termsysteme mit gleichem statistischen Gewicht vorhanden sind.

Fig. 6. Rotationsterme bei zwei gleichen Kernen und einem anderen. (Symmetr. Kreisel.)

Die Endergebnisse über die Symmetriecharaktere gelten auch dann noch, wenn die Kopplung zwischen Schwingung und Rotation schon größer geworden ist, so daß wir der Schwingung und Rotation einzeln keinen bestimmten Symmetriecharakter mehr zuschreiben können.

Nehmen wir nun eine Gleichgewichtsanordnung der Kerne an, die einem unsymmetrischen Kreisel entspricht, so wird die Zahl der Terme nicht geändert, ebensowenig die Symmetriecharaktere. Wir erhalten wieder zwei Arten von Banden; die einen sind symmetrisch in der Nähe der Nullinie (und die Änderungen des Rotationszustandes sind die gleichen wie im reinen Rotationsspektrum); die anderen sind nur dann symmetrisch, wenn beide Termsysteme mit gleichem statistischen Gewicht auftreten (die Änderungen des Rotationszustandes sind andere als im Rotationsspektrum). Im H_2O-Spektrum kennt man zwei Grundschwingungen ($\lambda = 6\,\mu$ und $\lambda = 2{,}6\,\mu$). Die erste läßt das Rotationsspektrum erkennen und ist symmetrisch gebaut; die zweite läßt es nicht erkennen und ist nicht

symmetrisch gebaut[1]). Eine Entscheidung, ob beide lichtkombinierende Termsysteme auftreten oder nur eins, ist bei dem verwickelten Bau des H_2O-Spektrums vorläufig nicht sicher zu fällen; sollte einmal eine genaue Analyse möglich sein, so würde sie unter Berücksichtigung der in diesem Abschnitt gegebenen Zusammenhänge diese Entscheidung liefern.

Drei gleiche Kerne und ein anderer (NH_3). Die Gleichgewichtsanordnung sei eine reguläre dreiseitige Pyramide. Wir denken uns die Lage des Systems beschrieben durch die Koordinaten $s_1 s_2 s_3 q_1 q_2 h \vartheta \psi \varphi$. Dabei bedeuten $s_1 s_2 s_3$ die Abstände der drei gleichen Kerne (1 2 3) voneinander; sie werden bei einer Vertauschung gleicher Kerne nicht geändert. $q_1 q_2$ bedeuten die Koordinaten der Projektion des ungleichen Kernes (4) auf die Ebene (1 2 3); sie werden bei einer Vertauschung gleicher Kerne geändert. h ist der Abstand des Kernes 4 von der Ebene (1 2 3), die positive und negative Seite dieser Ebene ist durch den Umlaufssinn (1 2 3) bestimmt; ϑ und ψ bestimmen in üblicher Weise die Richtung positiver h, und φ bestimmt die Richtung vom Mittelpunkt des Dreiecks (1 2 3) nach der Gleichgewichtslage des Kernes 3. Bei Vertauschung zweier gleicher Kerne gehen h, ϑ, ψ in $-h, \pi - \vartheta, \pi + \psi$ über. Bei Vertauschung der Kerne 1 und 2 geht φ in $-\varphi$ über, bei Vertauschung von 1 und 3 in $\frac{3\pi}{2} - \varphi$, bei Vertauschung von 2 und 3 in $-\frac{3\pi}{2} - \varphi$.

Die Eigenfunktionen der Rotation schreiben wir wieder in der Form (8). Sie haben entarteten Symmetriecharakter, wenn τ nicht durch 3 teilbar ist. Betrachten wir die Fälle, wo τ durch 3 teilbar ist, so finden wir für $\tau > 0$ ganz unabhängig vom Verhalten in h gleichviel symmetrische wie antisymmetrische Eigenfunktionen; für $\tau = 0$ wird bei einer Vertauschung zweier gleicher Kerne die Eigenfunktion mit $(-1)^{\varrho + \sigma + \alpha} = (-1)^{p + \alpha}$ multipliziert, wo $\alpha = 0$ bedeuten soll, daß die Eigenfunktion in h gerade ist, $\alpha = 1$, daß sie ungerade ist. Wenn wir die Aufspaltung zwischen zwei solchen benachbarten Termen $\alpha = 0$ und $\alpha = 1$ als unmeßbar klein ansehen (was der Wirklichkeit entspricht), so reduzieren sich die Symmetriecharaktere auf zwei, den symmetrisch-antisymmetrischen (dessen Vertreter bei irgend einer Deckoperation an der dreiseitigen Pyramide ungeändert bleiben) und den Charakter $\Psi(\{1\,2\}\,3)$ (dessen Vertreter sich bei der genannten Deckoperation ändern). Die Terme $\tau \equiv 0 \pmod 3$ gehören zum ersten, die übrigen zum letztgenannten. Das gleiche Verhalten wie die Rotationsterme zeigen die

[1]) W. W. Sleater, Astrophys. Journ. **48**, 125, 1918; Derselbe u. E. R. Phelps, ebenda **62**, 28, 1925.

Rotationsschwingungsterme in den Fällen, wo die Schwingungsterme allein zum symmetrisch-antisymmetrischen Charakter gehören.

In den Fällen, wo der Schwingungsterm zum entarteten Charakter gehört, erhalten wir (wenn wir mehrfache Terme mehrfach zählen) doppelt soviel Terme wie im vorhin betrachteten Falle. Die Terme $\tau = 0$ haben das Gewicht $2(2p+1)$; die Terme $\tau > 0$ das Gewicht $4(2p+1)$. Eine Eigenfunktion, deren Schwingungsanteil entarteten Charakter hat und deren Rotationsanteil symmetrisch oder antisymmetrisch ist (also $\tau \equiv 0$), hat im ganzen entarteten Charakter. Wenn die Kopplungs-

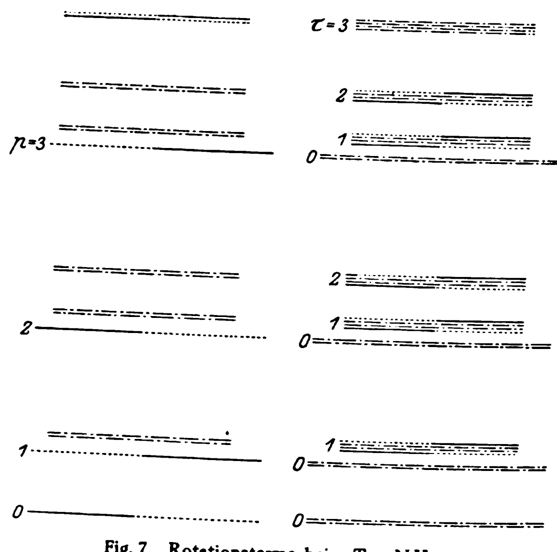


Fig. 7. Rotationsterme beim Typ NH_3.

verhältnisse so abgeändert werden, daß sich die Eigenfunktion nicht mehr als Produkt eines Schwingungs- und eines Rotationsanteils schreiben läßt, bleibt der Symmetriecharakter erhalten. Eine Eigenfunktion, bei der sowohl der Schwingungs- als auch der Rotationsanteil entartet ist ($\tau \equiv 1, 2$), kann symmetrisch, antisymmetrisch oder entartet sein, oder sie kann eine Linearkombination solcher Funktionen sein. Bei geänderten Kopplungsverhältnissen spaltet der betreffende Term in einen symmetrischen, einen antisymmetrischen (Gewichte $2p+1$) und in einen von entartetem Charakter [Gewicht $2(2p+1)$] auf.

Fig. 7 gibt links das Termschema des Falles, wo der Schwingungszustand symmetrisch und antisymmetrisch ist; rechts das des Falles, wo er entarteten Charakter hat. Die unmeßbar nahe benachbarten Terme

sind nebeneinander gezeichnet (—— bedeutet symmetrischen, ········ antisymmetrischen und -·-·- entarteten Charakter).

Wir betrachten jetzt die Kombinationen: Wegen der Separierbarkeit kann man die Integrale, die die Kombinationsintensitäten bestimmen, durch Integrale über $d\varphi$, $d\psi$, $d\vartheta$ einzeln und solche über die Koordinaten der Schwingung ausdrücken. Die Arbeit von Rademacher und Reiche[1]) enthält alles, was wir brauchen. Sind x, y, z die Komponenten des elektrischen Moments im raumfesten Bezugssystem, so sind die Kombinationen durch folgende Ausdrücke bestimmt[2]):

$$\left.\begin{array}{l} x + iy: \\ Q_\varphi Q_\psi (J - K)_\vartheta \cdot A_{q_1 + i q_2} + R_\varphi Q_\psi K_\vartheta \cdot A_{q_1 - i q_2} - 2 i P_\varphi Q_\psi L_\vartheta \cdot A_h \\ x - iy: \\ R_\varphi R_\psi (J - K)_\vartheta \cdot A_{q_1 - i q_2} + Q_\varphi R_\psi K_\vartheta \cdot A_{q_1 + i q_2} + 2 i P_\varphi R_\psi L_\vartheta \cdot A_h \\ z: \\ - i Q_\varphi P_\psi L_\vartheta \cdot A_{q_1 + i q_2} + i R_\varphi P_\psi L_\vartheta \cdot A_{q_1 - i q_2} + P_\varphi P_\psi (J - 2K)_\vartheta \cdot A_h \end{array}\right\} \quad (9)$$

Dabei sind $P_\varphi Q_\varphi R_\varphi$ Integrale über $d\varphi$, $P_\psi Q_\psi R_\psi$ solche über ψ und $J_\vartheta K_\vartheta L_\vartheta$ solche über ϑ. Wir benutzen von ihnen, daß

$$P_\varphi \neq 0, \text{ wenn } \Delta\tau = 0,$$
$$Q_\varphi \neq 0, \text{ wenn } \Delta\tau = 1,$$
$$R_\varphi \neq 0, \text{ wenn } \Delta\tau = -1$$

ist und daß sonst $P_\varphi Q_\varphi R_\varphi$ gleich Null sind. Die Integrale über ϑ und ψ haben die Eigenschaft, daß die in (9) eingehenden Produkte nur dann nicht verschwinden, wenn $\Delta p = 0, \pm 1$ ist. Weiter sind in (9):

$$A_{q_1 + i q_2} = \int (q_1 + i q_2)\, S' S''\, d q_1\, d q_2\, d h,$$
$$A_{q_1 - i q_2} = \int (q_1 - i q_2)\, S' S''\, d q_1\, d q_2\, d h,$$
$$A_h = \int h\, S' S''\, d q_1\, d q_2\, d h,$$

wo S' und S'' die Eigenfunktionen der beiden kombinierenden Schwingungszustände sind und die Integration über $s_1 s_2 s_3$ (die nicht wesentliches liefert) schon ausgeführt ist.

Wir sehen, $\Delta\tau = 0$ tritt nur auf, wenn $A_h \neq 0$ ist und $\Delta\tau = \pm 1$ nur, wenn nicht $A_{q_1 + i q_2}$ und $A_{q_1 - i q_2}$ beide Null sind. Wenn wir jetzt zu den Normalkoordinaten der Schwingung übergehen, so können wir q_1 und q_2 linear durch die Normalkoordinaten der Doppelschwingungen und h linear durch die Normalkoordinaten der einfachen Schwingungen

[1]) H. Rademacher und F. Reiche, ZS. f. Phys. **41**, 453, 1927.
[2]) Vgl. Gleichung (14) bei Rademacher und Reiche.

ausdrücken. Man sieht nun leicht: $\Delta \tau = 0$ tritt auf, wenn ein Schwingungszustand mit einem solchen von reziprokem Charakter kombiniert ($S' S''$ in h ungerade, in q_1 und q_2 gerade). $\Delta \tau = \pm 1$ tritt auf, wenn entartete Schwingungszustände mit symmetrischen, antisymmetrischen oder entarteten kombinieren.

Für die vier Grundschwingungen unserer Molekel bedeutet das genau dasselbe, was auch das Korrespondenzprinzip fordert. Die Schwingungen, die den klassischen einfachen Schwingungen entsprechen, haben $\Delta \tau = 0$; die, die den Doppelschwingungen entsprechen, haben $\Delta \tau = \pm 1$. Der Bau der Banden ist leicht aus Fig. 7 zu entnehmen für alle möglichen Annahmen über Existenz und Gewicht der verschiedenen Symmetriecharaktere. Durch Vergleich mit der Erfahrung läßt sich über diese Frage der Existenz und des Gewichts nichts sicheres entnehmen, da im Falle $\Delta \tau = 0$ die Linien verschiedener Systeme sich (wenigstens bei schwacher Rotation) überdecken und im Falle $\Delta \tau = 1$ der Bau der Bande zu verwickelt wird.

Aber vielleicht können spätere genaue Messungen Auskunft geben.

Diese Arbeit sowie die vorangehende über Symmetriecharaktere bei gleichen Partikeln sind im wesentlichen noch im Universitetets Institut for teoretisk Fysik, Kopenhagen, ausgeführt. Dem International Education Board habe ich die Möglichkeit meines dortigen Aufenthalts zu danken.

Göttingen, Institut für theoretische Physik.

Über das Grundgesetz der physikalischen Wirkungen von Röntgenstrahlen verschiedener Wellenlänge.

Von **R. Glocker** in Stuttgart.

Mit 7 Abbildungen. (Eingegangen am 17. Mai 1927.)

Durch den Vergleich berechneter und gemessener Werte wird nachgewiesen, daß für die Wellenlängenabhängigkeit der Röntgenstrahlenwirkung auf die Ionisationskammer, die photographische Platte, den Leuchtschirm, die Selenzelle u. a. ein und dasselbe einfache Gesetz gilt.

I. Einleitung. Ausgehend von dem Nachweis[1]), daß bei Umrechnung auf den in kinetische Energie von Photoelektronen und Comptonelektronen verwandelten Bruchteil der auffallenden Strahlungsenergie die Ionisierungsarbeit aus den Messungen von Kircher und Schmitz[2]) sich auch im kurzwelligen Gebiet als konstant ergibt, wurde von dem Verfasser die Gültigkeit der gleichen Beziehung für die photographische Wirkung der Röntgenstrahlen bewiesen[3]). Die Bearbeitung des weiteren, zum Teil erst kürzlich erschienenen experimentellen Materials ermöglicht nun eine umfassende Prüfung der früher aufgestellten Gleichung, deren allgemeine Form lautet:

$$\frac{\text{Wirkung}}{\text{Elektronenumsatz} \times \text{Röntgenstrahlenintensität}} = \begin{array}{l}\text{const, in bezug auf} \\ \text{die Wellenlänge,}\end{array} \tag{1}$$

wobei unter Elektronenumsatz γ der in Energie bewegter Elektronen (Photo- und Comptonelektronen) verwandelte Anteil der auffallenden Röntgenstrahlenintensität verstanden wird. Es ist ferner

$$\gamma = 1 - e^{-(\alpha \bar{\mu} + \sigma_\nu) D}, \tag{1 a}$$

wobei

$\bar{\mu}$ = Absorptionskoeffizient[4]), σ_ν = Rückstoßkoeffizient,

α = Photoelektronenausbeute, D = Dicke der wirksamen Schicht ist.

---

[1]) R. Glocker, ZS. f. techn. Phys. **7**, 571, 1926 und ZS. f. Phys. **40**, 479, 1926.

[2]) ZS. f. Phys. **36**, 484, 1926.

[3]) R. Glocker, ebenda **40**, 483, 1926.

[4]) Betreffs der Definition siehe ZS. f. Phys. **40**, 479, 1926. $\alpha\bar{\mu}$ ist der in Photoelektronenenergie transformierte Bruchteil der auffallenden Röntgenenergie.

Unter Vorwegnahme des Inhalts der folgenden Abschnitte sei jetzt schon bemerkt, daß diese Beziehung sich für folgende Röntgenstrahlenwirkungen als gültig erweist:

1. Ionisation in Luft.
2. Photographische Schwärzung.
3. Erregung von optischem Fluoreszenzlicht (Leuchtschirm).
4. Widerstandsänderung von Selenzellen.
5. Leitfähigkeitsänderung von festen Dielektrika bei Röntgenbestrahlung.

Die Kenntnis der Gleichung (1), die als das Grundgesetz der physikalischen Wirkungen von Röntgenstrahlen verschiedener Wellenlänge anzusehen ist, ermöglicht es, aus den geometrischen Dimensionen des bestrahlten Stoffes und aus seiner

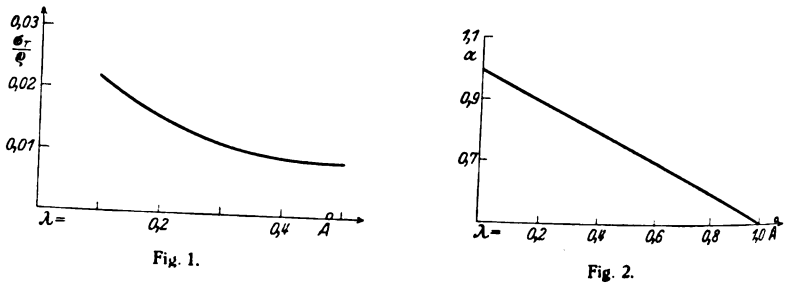


Fig. 1.

Fig. 2.

chemischen Zusammensetzung mit Hilfe dreier physikalischer Materialkonstanten (Absorptionskoeffizient $\bar{\mu}$, Rückstoßkoeffizient σ_r und Photoelektronenausbeute α) die Abhängigkeit des Effektes von der Wellenlänge der Strahlung im voraus angeben zu können.

Die aus der Comptonschen Theorie errechneten Werte des Rückstoßkoeffizienten σ_r/ϱ (bezogen auf die Masseneinheit) sind in Fig. 1 als Funktion der Wellenlänge graphisch dargestellt, während Fig. 2 den Zahlenfaktor der Photoelektronenausbeute α als Funktion von λ/λ_A (λ_A Absorptionskante des betreffenden Elements) enthält. Dabei ist näherungsweise als gültig angenommen, daß die Wellenlängenabhängigkeit von α bei Beziehung auf λ/λ_A bei den Elementen Zink bis Silber die gleiche ist, wie sie von Barkla[1]) an Brom gemessen wurde. Die Barklaschen Zahlen beziehen sich auf den auf die K-Absorption entfallenden Teilbetrag der gesamten Absorption und sind für die Fig. 2 zur

[1]) Phil. Trans. **217**, 315, 1918.

Vereinfachung der Anwendung auf die Gesamtabsorption $\bar{\mu}$ umgerechnet, wobei entsprechend den Messungen von Allen[1]) und Stoner-Martin[2]) für die Elemente Zink bis Silber die Größe des K-Absorptionssprunges mit 7 angesetzt wurde.

II. Ionisation in Luft. Die Gültigkeit der Gleichung (1) für die Luftionisation in dem untersuchten[3]) Gebiet von 0,2 bis 2,0 Å folgt ohne weiteres aus der früher[4]) bewiesenen Unabhängigkeit der Ionisierungsarbeit von der Wellenlänge. Wenn an dieser Stelle nochmals eine Vergleichung der Formel mit den Messungen gegeben wird, so soll damit die Durchführung des Rechenverfahrens und der Grad der Übereinstimmung

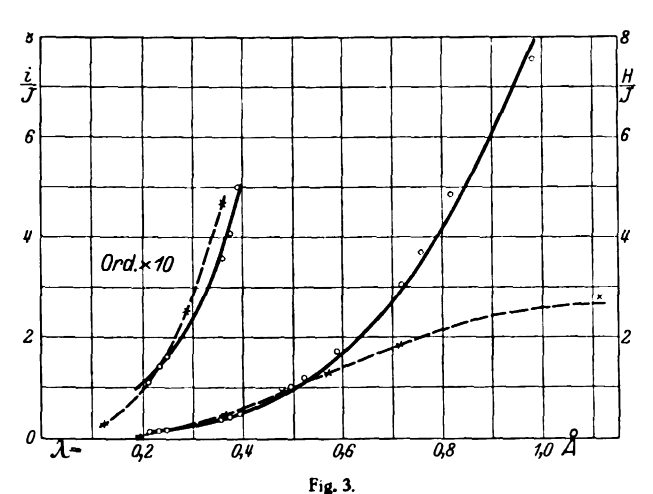


Fig. 3.
——— Ionisation, auffallende Strahlungsintensität.
– – – – Leuchtschirmhelligkeit, auffallende Strahlungsintensität.

zwischen Theorie und Experiment gezeigt werden. Die in Fig. 3 enthaltene Kurve gestattet ferner eine Reduktion der mit Luftkammern[5]) im Gebiet von 0,2 bis 1,0 Å gemessenen Ionisationen

---

[1]) Phys. Rev. **24**, 1, 1924.

[2]) Proc. Roy. Soc. **107**, 312, 1925.

[3]) H. Kulenkampff, Ann. d. Phys. **79**, 97, 1926 und H. Kircher und W. Schmitz, l. c.

[4]) R. Glocker, l. c.

[5]) Streng gültig ist die Kurve für eine Kammer mit reiner Luftionisation (z. B. Holthusenkammer) von 12 cm Länge; bis zu 25 cm Kammerlänge ist die größte Abweichung von der Kurve (bei den weichsten Strahlen) kleiner als 5 %. Die Kurve gilt für alle die Längen D genau, für welche die Exponentialfunktion $e^{-(\bar{\mu}+\sigma_\nu)D}$ durch das erste Glied der Potenzreihe ersetzt werden kann, weil sich dann D heraushebt bei Berechnung für verschiedene λ.

auf das wahre Intensitätsverhältnis der auffallenden Röntgenstrahlungen.

Da genaue Messungen der Luftabsorptionskoeffizienten im kurzwelligen Gebiet fehlen, werden zur Berechnung die von Olson, Dershem und Storch[1]) und von Allen[2]) ermittelten Werte des Sauerstoffschwächungskoeffizienten nach Abzug des aus der Comptonschen Theorie errechneten Streukoeffizienten benutzt. Ein Ersatz der Luftabsorption durch die Sauerstoffabsorption erscheint um so unbedenklicher, da es sich hier nicht um die absolute Größe von $\bar{\mu}$, sondern nur um seine Änderung mit der Wellenlänge handelt. Dagegen ist es wegen der anormal großen Streuung des Wasserstoffatoms unstatthaft, wie an anderer Stelle[3]) gezeigt wurde, die Schwächungskoeffizienten der Luft aus denen des Wassers abzuleiten.

Die beiden letzten Spalten der Tabelle enthalten die Gegenüberstellung der nach Gleichung (1) berechneten und der von Kircher und Schmitz gemessenen Werte für die Änderung des Ionisationsstromes i mit der Wellenlänge bei gleicher auffallender Strahlungsintensität J. Die Übereinstimmung ist eine sehr gute; bei einer Änderung der Ionisation im Verhältnis 1 : 70 ist die Differenz zwischen den theoretischen und experimentellen Werten kleiner als 10 %. Dasselbe zeigt die graphische Darstellung in Fig. 3; die ausgezogene Kurve ist nach Gleichung (1) be-

Tabelle 1. Wellenlängenabhängigkeit der Luftionisation.
$D = 12$ cm; $\varrho = 0{,}001\,21$; $\varrho D = 0{,}014\,45$.

$\lambda \cdot 10^8$ cm	$\left(\frac{\bar{\mu}}{\varrho}\right)_0$	$\left(\frac{\sigma_r}{\varrho}\right)_0$	$(\bar{\mu}+\sigma_r)D$ $\quad 1-e^{-(\bar{\mu}+\sigma_r)D}$	$\left(\frac{i}{J}\right)_{\text{theor.}}$	$\left(\frac{i}{J}\right)_{\text{exp.}}$
0,983	2,61	—	0,037 8	7,95	7,55
0,815	1,48	—	0,021 4	4,47	4,84
0,753	1,14	—	0,016 5	3,47	3,7
0,712	0,97	—	0,014 0	2,94	3,03
0,584	0,53	—	0,077 5	1,62	1,72
0,52	0,36	0,008	0,052 8	$1{,}10_5$	1,12
$0{,}49_3$	0,32	0,009	0,047 6	1,00	1,00
0,39	0,152	0,010	0,023 4	0,49	0,503
0,37	0,125	0,010	0,019 5	0,41	0,408
$0{,}35_4$	0,111	0,010	0,017 5	0,368	0,36
$0{,}24_5$	0,039	0,013	0,007 53	0,158	0,16
$0{,}23_1$	0,035	0,014	0,007 10	0,149	0,14
0,21	0,027	0,015	0,006 10	0,128	0,11

1) Phys. Rev. **21**, 30, 1923.
2) l. c.
3) R. Glocker, l. c.

rechnet, die Lage der gemessenen Werte wird durch die Kreisringe angegeben. Das kurzwellige Gebiet ist nochmals mit 10facher Vergrößerung der Ordinate eingezeichnet. Die Kurve in Fig. 3 stellt die Empfindlichkeit einer Luftionisationskammer[1]) von Atmosphärendruck gegenüber von Röntgenstrahlen verschiedener Wellenlänge dar.

III. Photographische Wirkung. In gleicher Weise läßt sich die Kurve der Empfindlichkeit der photographischen Platte gegenüber von Röntgenstrahlen verschiedener Wellenlänge für einen gegebenen

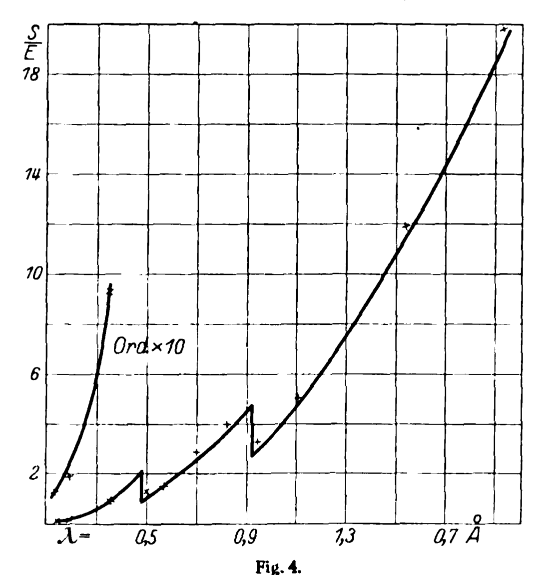


Fig. 4.

—— Photographische Schwärzung, auffallende Strahlungsenergie.

Bromsilbergehalt rechnerisch ermitteln (Fig. 4 und Tabelle 2). Als experimentelle Werte sind als Kreuze eingezeichnet die von Berthold und Glocker[2]) gemessenen Verhältnisse der Schwärzung S zur Ionisation i nach erfolgter Reduktion der Ionisation auf absolute Intensitäten J gemäß der Kurve in Fig. 3. Die Absorptionskoeffizienten des Bromsilbers wurden auf Grund von neueren amerikanischen Werten in Tabelle 2 berechnet; für Ag ist $(\bar{\mu}/\varrho)$ aus den Messungen von Allen[3]) bekannt, für Br wurde $(\bar{\mu}/\varrho)$ aus den von Allen ermittelten Werten für Cu und Zn nach der Formel[3])

$$(\bar{\mu}/\varrho) \text{ prop. } Z^{2,92} \lambda^{2,92} \qquad (2)$$

---

[1]) Vgl. Anm. 5 auf S. 829.

[2]) ZS. f. Phys. **31**, 259, 1925 und R. Berthold, Ann. d. Phys. **76**, 409, 1925.

[3]) l. c.

Tabelle 2. Wellenlängenabhängigkeit der photographischen Schwärzung.

$D_0 \cdot \varrho_{Luft} = 0{,}0348$; $D \cdot \varrho_{AgBr} = 1{,}46 \cdot 10^{-3}$ cm.

$\lambda \cdot 10^8$ cm	$\left(\frac{\bar{\mu}}{\varrho}\right)_0$	$\left(\frac{\sigma_\nu}{\varrho}\right)_0$	$(\mu+\sigma_\nu)_0 D_0$	$1-e_{Luft}^{-(\bar{\mu}+\sigma_\nu)_0 D_0}$	$\left(\frac{S}{i}\right)_{exp.}$	$\left(\frac{S}{i}\right)_{exp.} \cdot (1-e^{-(\bar{\mu}+\sigma_\nu)_0 D_0})$	$\left(\frac{\bar{\mu}}{\varrho}\right)_{AgBr}$	α	$\alpha\bar{\mu}_{AgBr} \cdot D$	$1-e^{-\alpha\bar{\mu}_{AgBr} \cdot D}$	$S_{theor.}$
1,93	17,0	—	0,592	0,447	0,51	19,8	405	1	0,590	0,446	19,1
1,54	9,2	—	0,320	0,275	0,50	11,9	214	1	0,313	0,269	11,5
1,11	3,6	—	0,126	0,118	0,49	5,0	81	1	0,119	0,112	4,8
0,93	2,12	—	0,074	0,071	0,48	2,96	46,6	1	0,0685	0,066	2,82
0,79	1,34	—	0,046 6	0,045 6	1,03	4,1	75	0,76	0,083	0,080	3,43
0,71	0,98	—	0,034 3	0,033 8	1,02	3,08	56,8	0,8	0,067	0,065	2,78
0,56	0,51	—	0,017 8	0,017 4	1,0	1,52	28,8	0,85	$0{,}035_6$	0,035	1,5
0,49	0,32	0,009	0,011 5	0,011 5	1,0	1,0	18,6	0,87	$0{,}023_5$		1
0,36	0,117	0,010	0,004 43	0,004 43	2,4	0,93	22,5	0,68	$0{,}022_5$		$0{,}95_5$
0,19	0,017	0,016	0,001 15	0,001 15	1,95	$0{,}19_8$	3,82	0,9	$0{,}0050_5$		$0{,}21_8$
0,14	0,0065	0,019	0,000 9	0,000 9	1,60	$0{,}12_6$	1,86	0,94	$0{,}0025_5$		$0{,}10_9$

Tabelle 3. Wellenlängenabhängigkeit der Erregung von Fluoreszenzlicht.

$(\varrho D)_{Zn_2SiO_4} = 0{,}044_1$ g/qcm.

$\lambda \cdot 10^8$ cm	$1-e_{Luft}^{-(\bar{\mu}+\sigma_\nu)_0 D_0}$	$\left(\frac{H}{i}\right)_{exp.}$	$\left(\frac{H}{i}\right)_{exp.} (1-e^{-(\bar{\mu}+\sigma_\nu)_0 D_0})$	$\left(\frac{\bar{\mu}}{\varrho}\right)_{Zn_2SiO_4}$	$\alpha_{Zn_2SiO_4}$	$\alpha\bar{\mu} D$	$1-e^{-\alpha\bar{\mu} D}$	$H_{theor.}$
1,11	0,118	0,32	2,88	131	0,57	3,30	0,963	2,68
0,93	0,071	—	—	80	0,64	2,27	0,897	2,49
0,71	0,033 8	0,73	1,87	36	0,70	1,12	0,673	1,87
0,56	0,017 4	1,0	1,32	18,4	0,80	0,65	0,478	1,33
0,49	0,011 5	1,15	1	12,2	0,83	$0{,}44_5$	0,360	1,0
0,36	0,004 43	1,38	$0{,}46_6$	4,9	0,87	$0{,}18_5$	0,173	0,48
0,19	0,001 15	0,94	$0{,}08_2$	0,77	0,92	0,031	0,031	0,085
$0{,}12_6$	0,000 85	0,41	$0{,}02_7$	0,26	0,95	0,011	0,011	0,03

extrapoliert. Im ganzen Meßbereich, der das Wellenlängengebiet von 0,14 bis 2,0 Å umfaßt, ist die Übereinstimmung zwischen Theorie und Experiment eine recht befriedigende. Die Änderung der Empfindlichkeit der Platte ist außerordentlich groß; sie beträgt etwa 1 : 150 bei einer Wellenlängenänderung 1 : 14. Die früher[1]) vorhandene Diskrepanz zwischen berechneten und gemessenen Werten, die seinerzeit auf eine Verschiedenheit des Comptonschen und des tatsächlichen Rückstoßkoeffizienten für Luft zurückgeführt wurde, ist nunmehr nach Neuberechnung von $\bar{u}_{AgBr}$ verschwunden. Man muß die Fig. 4 geradezu als einen Beweis dafür ansehen, daß für Luft bis zu 0,14 Å mindestens die Comptonsche Theorie mit hinreichender Genauigkeit die Rückstoßelektronenenergie für Luft angibt.

Die Empfindlichkeitskurve (Fig. 4) ändert sich ein wenig für Platten mit anderem Bromsilbergehalt als 1,46 mg/qcm, insbesondere im langwelligen Gebiet. An Hand der Tabelle 2 läßt sich aber leicht der Gang der Empfindlichkeit für jede photographische Platte ermitteln, sobald der Bromsilbergehalt bekannt ist. Gegenüber dem Verhalten der photographischen Emulsion bei Belichtung mit verschiedenfarbigem Lichte herrscht im Röntgengebiet eine überraschende Klarheit in bezug auf die Abhängigkeit von der Qualität der Strahlung.

IV. Erregung von optischem Fluoreszenzlicht. Über die Änderung der Helligkeit eines Leuchtschirmes bei Bestrahlung mit verschiedenen Röntgenwellenlängen sind von dem Verfasser in Gemeinschaft mit E. Kaupp[2]) kürzlich Messungen angestellt worden. Die photometrisch bestimmte Lichtintensität H wurde für eine Reihe von homogenen Röntgenstrahlungen auf den gleichzeitig gemessenen Ionisationsstrom i in einer Luftkammer bezogen und die Röntgenintensitäten J aus der Ionisation mit Hilfe der Gleichung (1) ermittelt.

Für einen Zinksilikatschirm[3]) von 0,044 g/qcm Zn_2SiO_4 ergibt die Berechnung die in Fig. 3 gestrichelt gezeichnete Kurve, während die gemessenen Werte durch Kreuze angegeben sind. Die gute Übereinstimmung ist auch aus Tabelle 3 zu ersehen; mit Ausnahme des kurzwelligsten Punktes, für den schon der Absorptionskoeffizient nur ungenau bekannt

---

[1]) ZS. f. Phys. **40**, 486, 1926.

[2]) Ann. d. Phys. 1927 (im Druck). Der qualitative Verlauf für nichthomogene Röntgenstrahlungen wurde von W. Rump in einem (nicht gedruckten) Vortrag auf der Naturforscherversammlung 1924 mitgeteilt.

[3]) Herrn Dr. Rump in Erlangen und den Phönix-Röntgenröhrenfabriken in Rudolstadt sei auch an dieser Stelle für die Überlassung geeigneter Astral-Leuchtschirme bestens gedankt.

ist, beträgt der Unterschied zwischen Rechnung und Messung weniger als 7 %. Es ist somit für die Umwandlung der Röntgenenergie in Lichtenergie nur der in Elektronenenergie verwandelte Anteil, nicht die absorbierte Strahlungsenergie schlechtweg, maßgebend.

Über den Einfluß der Dicke der wirksamen Schicht und die Absorptionsverluste des Lichtes innerhalb der Schicht sowie über die Änderung in der spektralen Zusammensetzung des Lichtes mit der Art der Erregung wird an anderer Stelle [1]) berichtet.

V. Die Widerstandsänderung von Selenzellen. Der Zusammenhang zwischen der Widerstandsänderung einer Selenzelle und der auffallenden Röntgenintensität wurde kürzlich von Schmitz [2]) für eine Reihe von Wellenlängen von 0,2 bis 1,0 Å untersucht; seine Werte sind in der letzten Spalte der Tabelle 4 enthalten. (F Leitfähigkeit der Selen-

Tabelle 4. Wellenlängenabhängigkeit des Seleneffekts.
$\varrho = 4{,}3$; $D = 0{,}15$ cm; $\varrho D = 0{,}645$ g/qcm.

$\lambda \cdot 10^8$ cm	$\left(\frac{\bar{\mu}}{\varrho}\right)_{Se}$	α	$\alpha \bar{\mu} D$	$1-e^{-\alpha \bar{\mu} D}$	$\left(\frac{J}{F}\right)_{theor.}$	$\left(\frac{J}{F}\right)_{exp.}$
0,80	120	0,58	4,5	0,989	0,68	$0{,}32_5$
0,71	86	0,63	3,5	0,970	0,69	0,51
0,54	40	0,72	1,85	0,843	0,79	0,78
0,48	28,6	0,75	1,40	0,755	0,89	1,0
0,37	12,9	0,79	0,66	0,480	1,40	1,56
0,25	4,44	0,87	0,250	0,222	3,02	3,03
0,23	3,43	0,88	0,195	0,177	3,80	3,52
0,21	2,58	0,89	0,148	0,138	4,85	4,0

zelle nach Abzug des Dunkelwertes, J bolometrisch gemessene Röntgenintensität.) Unter der Annahme, daß auch für den Seleneffekt nur die in Elektronenenergie transformierte Röntgenenergie maßgebend ist, wurde F in willkürlichen Einheiten nach Gleichung (1) berechnet und in der vorletzten Spalte eingetragen. Wie die Fig. 5 zeigt, wird der qualitative Verlauf der Abhängigkeit des Seleneffekts von der Wellenlänge [3]) gut wiedergegeben, wenngleich die zahlenmäßige Übereinstimmung weniger gut ist als in den bisher besprochenen Fällen. Dies liegt wohl daran,

[1]) Ann. d. Phys. 1927 (im Druck).

[2]) Fortschr. a. d. Geb. d. Röntgenstr. **25**, 684, 1927.

[3]) Das Verhältnis der Ionisation zum Seleneffekt wurde von H. Küstner (ZS. f. Phys. **27**, 124, 1924) für verschiedene gefilterte, nichthomogene Strahlungen bestimmt und das Auftreten eines Maximums richtig als eine Wirkung der Comptonelektronen in Luft gedeutet.

daß die Dicke der Selenschicht der üblichen Zellen keine ganz gleichmäßige ist[1]), so daß mit einer mittleren Dicke gerechnet werden muß. Die systematischen Abweichungen im langwelligen Gebiet rühren wohl von der Erregung der Eigenstrahlung der als Träger der Selenschicht eingebauten Nickeldrähte her.

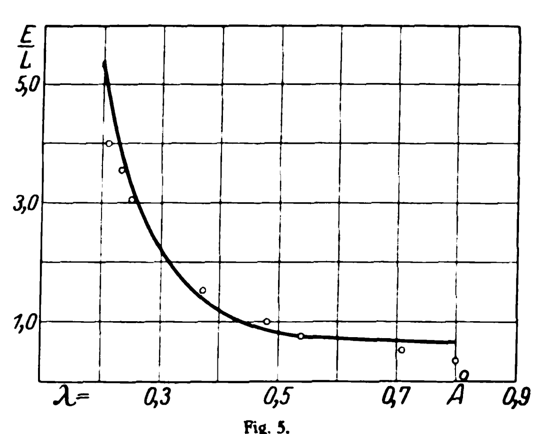


Fig. 5.

——— Auffallende Strahlungsintensität, Seleneffekt.

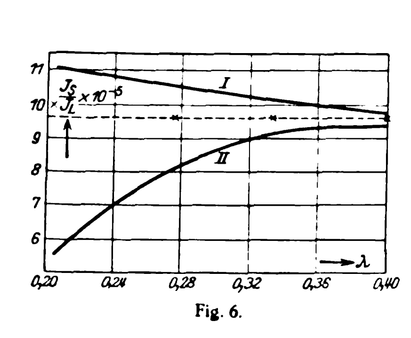


Fig. 6.

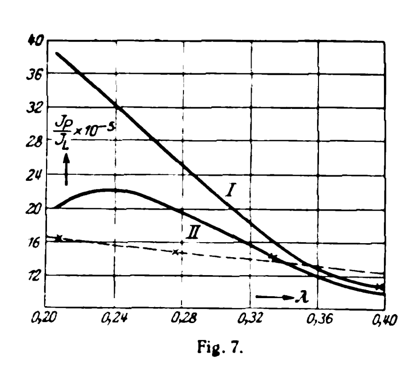


Fig. 7.

Soviel ist jedenfalls sicher, daß die Stromzunahme bei Bestrahlung in der Selenschicht nicht, wie bisher vermutet wurde, proportional der absorbierten Röntgenintensität, sondern proportional dem in Photoelektronenenergie[2]) verwandelten Bruchteil derselben verläuft.

---

[1]) Beim Erkalten der flüssig auf Speckstein aufgegossenen Selenschicht zieht sich diese zusammen, so daß Teile des Specksteins frei liegen (vgl. die Röntgenaufnahme einer Selenzelle bei Küstner, l. c.).

[2]) Die Energie der Comptonelektronen ist vernachlässigbar klein in dem betrachteten Wellenlängenbereich, da $(\mu/\varrho) \gg (\sigma/\varrho)$ ist.

Tabelle 5. Änderung der Leitfähigkeit von Paraffin und Schwefel bei Röntgenbestrahlung.

$$\frac{J_P}{J_L} = \frac{\text{Strom in Paraffin}}{\text{Strom in Luft}}; \qquad \frac{J_S}{J_L} = \frac{\text{Strom in Schwefel}}{\text{Strom in Luft}}.$$

$\lambda \cdot 10^8$ cm	Luft	Paraffin $C_n H_{2n}$							$\frac{J_P}{J_L} \cdot 10^{-5}$	Schwefel			$\frac{J_S}{J_L} \cdot 10^{-5}$
	$\left(\frac{\bar{\mu}}{\varrho} + \frac{\sigma_v}{\varrho}\right)_0$	$\left(\frac{\mu}{\varrho}\right)_C$ [1]	$\left(\frac{\mu}{\varrho}\right)_H$ [1]	$\left(\frac{\mu}{\varrho}\right)_{Par.}$	$\left(\frac{\sigma}{\varrho}\right)_{Par.}$	$\left(\frac{\bar{\mu}}{\varrho}\right)_{Par.}$	$\left(\frac{\sigma_v}{\varrho}\right)_{Par.}$	$\left(\frac{\bar{\mu}}{\varrho} + \frac{\sigma_v}{\varrho}\right)_{Par.}$		$\left(\frac{\mu}{\varrho}\right)_S$ [2]	$\left(\frac{\sigma}{\varrho}\right)_{Compton}$	$\left(\frac{\bar{\mu}}{\varrho}\right)_S$	
0,401	0,169	0,242	0,442	0,270	0,205	0,065	0,010	0,075	10,4	1,20	0,18	1,02	9,5
0,334	0,104	0,206	0,430	0,238	0,200	0,038	$0{,}012_6$	$0{,}050_6$	14,4	$0{,}85_2$	$0{,}17_5$	$0{,}67_7$	9,55
0,276	0,068	0,193	0,407	0,224	0,194	0,030	0,015	0,045	14,6	$0{,}67_8$	0,17	$0{,}50_8$	9,8
0,209	0,042	0,166	0,36	0,194	0,183	0,011	0,017	0,028	16,6	$0{,}40_5$	0,16	$0{,}24_5$	10,0

[1]) Gemessen von Olson, Dershem und Storch. — [2]) Gemessen von Roos.

VI. Die Leitfähigkeitsänderung von festen Dielektrika bei Röntgenbestrahlung. Von Roos[1]) wurde die Leitfähigkeitsänderung von Schwefel, Paraffin, Hartgummi und Bernstein bei Röntgenbestrahlung mit Strahlungen verschiedener Wellenlänge untersucht und als eine Art von Ionisierung gedeutet. Um so mehr muß es überraschen, daß die gefundene Abhängigkeit von der Wellenlänge eine andere ist als bei der Luftionisation. Roos weist schon auf die Unsicherheit der zur Auswertung benutzten Luftabsorptionskoeffizienten hin: bezogen auf gleiche absorbierte Energie in dem festen Dielektrikum und in der Luft ergibt sich für das Verhältnis der Ströme in Schwefel J_S bzw. Paraffin J_P zum Strom in Luft J_L der in Fig. 6 und 7 gezeichnete Gang mit der Wellenlänge. (I. Ableitung der Luftabsorptionskoeffizienten aus den experimentellen Schwächungskoeffizienten des Wassers; II. Berechnung der Luftabsorptionskoeffizienten mit dem λ^3-Gesetz aus den Komponenten der Luft nach Küstner.)

Verwendet man dagegen zur Berechnung der Ionisation in Luft bzw. in dem Dielektrikum die experimentellen Schwächungskoeffizienten des Sauerstoffs nach Abzug des Comptonschen Streu-

[1]) ZS. f. Phys. **36**, 18, 1926.

koeffizienten, und berücksichtigt man ferner gemäß Gleichung (1) die zusätzlich ionisierende Wirkung der Rückstoßelektronen, so ergibt sich für die Ionisationsströme in Luft und in Schwefel bzw. Paraffin (Tabelle 5) eine völlige (Schwefel) oder angenäherte (Paraffin) Konstanz in bezug auf die Wellenlänge der Röntgenstrahlen (gestrichelte Kurve in Fig. 6 und 7). Bei der Berechnung der Rückstoßenergie des Paraffins ist zu beachten, daß das Wasserstoffatom nach Hewlett etwa doppelt so großes Streuvermögen besitzt als die übrigen Atome; der Rückstoßkoeffizient der Comptonschen Theorie σ_v/ϱ ist daher zu verdoppeln, so daß sich für den Rückstoßkoeffizienten des Paraffins[1]) ergibt:

$$\left(\frac{\sigma_v}{\varrho}\right)_{\text{Par.}} = \frac{\sigma_v}{\varrho}\left(\frac{6}{7} + 2 \cdot \frac{1}{7}\right).$$

Die Auffassung, daß für die physikalische Wirkung der Röntgenstrahlen nur der in Elektronenenergie transformierte Bruchteil der Röntgenenergie maßgebend ist, bestätigt sich somit auch für den Vorgang der Leitfähigkeitsänderung eines bestrahlten festen Dielektrikums.

VII. Schlußfolgerungen für die Röntgenstrahlenmessung. Jede Intensitätsmeßmethode der Röntgenstrahlen beruht auf irgend einer physikalischen Wirkung und besitzt, abgesehen von der bolometrischen Methode, eine gewisse Abhängigkeit von der Wellenlänge der Strahlung.

In der Gleichung (1 a) treten Größen auf, die in sehr verschiedenem Grade mit der Wellenlänge sich ändern. Während der Absorptionskoeffizient $\bar{\mu}$ ungefähr mit λ^3 zunimmt, ist der Rückstoßkoeffizient σ_v nur wenig mit λ veränderlich; das gleiche gilt für den Faktor α der Photoelektronenausbeute.

Es lassen sich nun zwei extreme Fälle in bezug auf die Wellenlängenabhängigkeit unterscheiden, die durch die Ionisation einerseits, durch den Leuchtschirm und die Selenzelle andererseits realisiert werden können.

1. Eine Intensitätsmeßmethode ist in ihren Angaben dann besonders stark von der Wellenlänge abhängig, wenn σ_v gegenüber $\bar{\mu}$ verschwindet, wenn α nahezu 1 ist (große Entfernung von einer Absorptionskante) und wenn der Exponent in Gleichung (1) so klein ist, daß die Exponentialfunktion durch das erste Glied der Entwicklung ersetzt werden kann. Dies trifft für die Ionisationsmethode auch im kurzwelligen Gebiet zu,

---

[1]) Da technisches Paraffin nur die höheren Homologen enthält, ist n in der Formel $C_n H_{2n+2}$ immer eine große Zahl, so daß geschrieben werden darf $C_n H_{2n}$; somit enthält Paraffin 85,7 % C und 14,3 % H.

wenn an Stelle der Luft ein höheratomiges Gas (z. B. Neon oder Argon) bei entsprechender Verminderung der Kammerlänge angewandt wird.

2. Von größerer praktischer Bedeutung ist die zweite Aufgabe; bedeutet doch ihre Lösung die Ausarbeitung eines in gewissen Grenzen wellenlängenunabhängigen Intensitätsmeßverfahrens, das in vielen Fällen die umständlichen bolometrischen Methoden ersetzen könnte.

Der Exponent in Gleichung (1a) soll möglichst groß sein, so daß die Verwendung dicker Schichten und hochatomiger Stoffe geboten ist. Beim Leuchtschirm werden sich durch hochatomige Leuchtsubstanzen Fortschritte erzielen lassen; allerdings wird die Anwendbarkeit auf Wellenlängen, die größer sind als die K-Absorptionskante des schweratomigen Elements, beschränkt sein. Eine Erhöhung der Schichtdicke ist dagegen wegen der Absorption des Fluoreszenzlichtes in der Schicht wenig aussichtsreich.

Günstige Aussichten in dieser Hinsicht bietet die Selenzelle; durch Vermehrung der Schichtdicke oder durch Kombination mehrerer Schichten dürfte es möglich sein, wenigstens innerhalb eines gewissen Wellenlängenbereichs, das Ziel eines praktisch wellenlängenunabhängigen Intensitätsmeßgeräts zu erreichen.

Zusammenfassung.

1. Es wird gezeigt, daß die Wellenlängenabhängigkeit der Ionisation, der photographischen Schwärzung, der Erregung von optischem Fluoreszenzlicht bei Leuchtstoffen, der Widerstandsänderung von Selenzellen und der Leitfähigkeitsänderung von bestrahlten festen Dielektrika sich durch eine gemeinsame einfache Formel wiedergeben läßt.

2. Für die beobachtete Wirkung maßgebend ist in allen diesen Fällen nur der in Photo- und Comptonelektronenenergie verwandelte Bruchteil der auffallenden Röntgenenergie.

3. Die Kenntnis dieser Beziehung ermöglicht es, aus den geometrischen Abmessungen und der chemischen Zusammensetzung des bestrahlten Stoffes mit Hilfe des Absorptions- und Rückstoßkoeffizienten, sowie des Zahlenfaktors der Photoelektronenausbeute die Wellenlängenabhängigkeit des Effektes im voraus rechnerisch angeben zu können.

4. Für die Intensitätsmessung ergeben sich gewisse Schlußfolgerungen, welche unter anderem die Konstruktion eines in gewissen Grenzen wellenlängenunabhängigen Meßgeräts auf der Grundlage des Leuchtschirmes oder der Selenzelle als möglich erscheinen lassen.

Röntgenlaboratorium an der Technischen Hochschule Stuttgart.

(Mitteilung aus dem Physikalischen Institut der Universität Utrecht.)

Verlauf der Intensität im Heliumspektrum bei kondensierter Entladung[1]).

Von **L. S. Ornstein** und **H. P. Bouwman** in Utrecht.

Mit 4 Abbildungen. (Eingegangen am 20. Mai 1927.)

Einige Heliumbogenlinien ($2\,S - 3\,P$, $2\,P - 4\,D$, $2\,p - 4\,s$, $2\,P - 5\,P$ komb.) und eine He^+-Ionlinie (Paschenserie) sind in kondensierter Entladung bei verschiedenen Stromdichten untersucht worden. Es stellte sich heraus, daß die Bogenlinien alle in gleicher Weise verlaufen und die Funkenlinien viel stärker ansteigen als die Bogenlinien. Letztere haben überdies ein Minimum der Intensität als Funktion der Spannung.

Die Intensität der ausgestrahlten Spektrallinien wird sehr stark von der Zahl der Elektronen beeinflußt, die durch Stöße gegen die Gasatome die Lichtemission veranlassen.

Diese Zahl der Elektronen hängt nun direkt mit der Stromdichte in der Entladungsröhre zusammen.

In dieser Mitteilung wird eine Untersuchung beschrieben, welche im hiesigen Institut ausgearbeitet worden ist, um den Zusammenhang zwischen Intensität und Stromdichte bei kondensierter Entladung auffinden zu können[2]) [3]).

Läßt man in einem Entladungskreis Kapazität und Selbstinduktion konstant und ändert man nur die Entladungsspannung, so wird sich auch die Stromdichte angenähert proportional der Spannung ändern.

Auf diese Weise ist also eine veränderliche Stromdichte von großer Intensität zu erzielen.

Dazu wird ein Kondensator von großer Kapazität (Fig. 1 C) durch eine verstellbare Funkenstrecke (VB) und eine Geisslersche Röhre (GB) entladen.

Um die Selbstinduktion im Entladungskreis klein halten zu können, ist die Funkenstrecke neben der Geisslerschen Röhre auf dem Kondensator angeordnet worden, getrennt durch eine Wand aus Ebonit, wodurch die umschlossene Oberfläche minimal wird.

---

[1]) Vgl. C. Heinrich, Ann. d. Phys. **80**, 349, 1927, Nr. 12.

[2]) Vgl. Physica **6**, 154, 1923.

[3]) Die elektrische Anordnung ist hauptsächlich von Herrn Assistent Willemse zusammengestellt worden. Er wird sie gelegentlich ausführlich beschreiben. Herzlich danken wir ihm für seine dauernde Mitwirkung.



Der Entladungsfunke entsteht zwischen zwei ebenen, kreisförmigen Elektroden aus Stahl, welche in Transformatoröl gesetzt worden sind. Die Entfernung der Elektroden kann mittels einer Schraube mit Feinteilung reguliert werden.

Der Kondensator wird durch den sekundären Strom eines großen Induktoriums (I) aufgeladen. Dieser Strom wird dazu erst durch einen „Philips-Hochspannungsgleichrichter“ mit Glühkathode (K) gleichgerichtet. Der primäre Strom war ein Wechselstrom von 220 Volt und 500 Perioden.

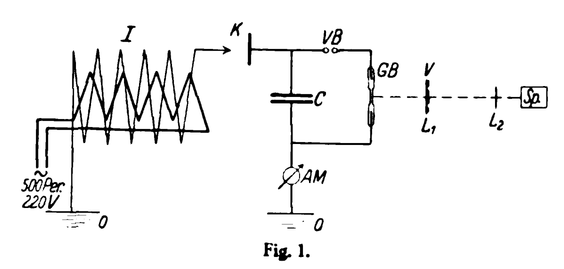


Fig. 1.

Die Ladungsdauer des Kondensators konnte reguliert werden, indem man den Glühstrom des Gleichrichters änderte.

Die ersten Aufnahmen sind mit geschätzten Entladungsspannungen und einer Belichtungsdauer von 20 Minuten gemacht worden. Dabei traten folgende Schwierigkeiten auf:

1. Die Spannung ist nicht gemessen und nur ungenau aus der Entfernung der Elektroden bekannt.

2. Bei höheren Entladungsspannungen ändert sich die Temperatur in der Röhre und damit auch der Druck.

3. Die Zahl der Entladungen, welche wir photographierten, war auch nicht angenähert dieselbe. Dies bedeutet eine sehr große Schwierigkeit, da gerade die pro Entladung ausgestrahlte Intensität eine charakteristische Größe ist.

Um die genannten Schwierigkeiten soweit wie möglich zu beseitigen, haben wir folgende Verbesserungen angebracht.

a) Die Entladungsspannung wurde gemessen.

Dazu benutzten wir folgende Anordnung:

An der Speiseleitung (AB, Fig. 2) des großen Kondensators brachten wir einen kleinen Luftkondensator an. Dieser ist wieder mit einem zweiten Kondensator gekoppelt (C_2), dessen eine Belegung mit den Gleichrichtern K_1 und K_2 (s. Fig. 2) verbunden ist. Hinter dem Gleichrichter K_1 steht der Meßkondensator C_3, wozu wir ein Elektrometer nach Braun benutzten.

Die Spannung des Elektrometers C_3 ist der höchsten Spannung des Hauptkondensators vor jeder Entladung proportional.

Durch Eichung dieser Meßvorrichtung wurde gefunden, daß jede Teilung des Elektrometers einer Entladungsspannung von 1,28 kV entspricht.

b) Die Temperatur der Kapillare der Geisslerschen Röhre wurde konstant gehalten.

Dazu war auf der Kapillare ein Thermoelement angebracht, verbunden mit einem Galvanometer nach Moll.

Nachdem wir die richtige Entladungsspannung bekommen hatten, wurde der Glühstrom des Gleichrichters *K* (Fig. 1) so reguliert, daß die Angabe der Temperatur für alle Entladungsspannungen immer dieselbe blieb.

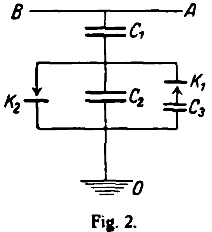


Fig. 2.

c) Es wurde immer eine gleiche Anzahl Entladungen photographiert.

Zwischen die Erdleitung des Kondensators und der Geisslerschen Röhre ist ein Milliamperemeter (*AM*, Fig. 1) eingeschaltet, an welchem wir die Entladungsstromstärke ablesen konnten.

Die Zahl der Entladungen in der Sekunde ist der Entladungsstromstärke proportional und der Entladungsspannung umgekehrt proportional.

Wenn wir also jedesmal eine gleiche Anzahl Entladungen photographieren wollen, so muß die Expositionsdauer proportional V/i variieren, wenn V das Entladungspotential und i die Entladungsstromstärke bedeuten.

Die Messung der Intensität der Linien geschah auf die hier übliche Weise[1]: Die Spektra der Kapillare der Geisslerschen Röhre wurden in einer Anordnung, welche mit Schwächungsvorrichtungen (*V*, Fig. 1) aus Rauchglas versehen war, mittels eines Fuessschen Spektrographen (*Sp*) photographiert.

Die Linse L_1 (Fig. 1) wirkt dabei als Kondensor, die Linse L_2 als Abbildungslinse.

Die Spektra wurden auf Ilford Special-Rapid panchromatische Platten aufgenommen.

Die Intensitäten wurden auf die hier übliche, öfters beschriebene Weise aus den Schwärzungskurven bestimmt und in den relativen Energien einer energetisch geeichten Standardlampe ausgedrückt.

[1]) Vgl. L. S. Ornstein, Intensity of Multiple spectrallines: Experiment and Theory. Proc. Phys. Soc. **37**, 334, 1925.

Dazu war auf jeder Platte außer den Heliumspektren auch ein Spektrum der geeichten Standardlampe aufgenommen.

Folgende Tabelle 1 gibt eine Übersicht über die für jede Platte geltenden Verhältnisse.

Tabelle 1.

Helium Röhre I	Platte GV 0 st. Temp. 14			
Stromstärke, primär	Standard-lampe	2,4 Amp.	2,4	2,4
Glühstromstärke		1,05 „	1,03	1,01
Entladungsstromstärke		7 mA	4,5	3
Anweisungsfunkenstrecke		1—8	2—9	3—4
Entladungspotential	2,59	5	10	15
V/i	—	0,71	2,22	5
Expositionsdauer	2″	3′ 30″	10′	24′
Spalt	15	15	15	15
Temperatur	—	8,5	8,5	8,5

Resultate. In folgender Tabelle 2 geben wir die Resultate einer Anzahl von Linien.

Tabelle 2.

λ in Å . . . . Serie Nr. . . .	5016 2 S — 3 P	4922 2 P — 4 D	4713 2 p — 4 s	4686 He⁺-Ion Paschen	4384 2 P — 5 P komb.	Volt
% Standard-lampe a	143	37	42	0	—	500
Energie b	10	2	2*	0	—	
a	400	267	227	0	167	7 500
b	29	16	10	0	3*	
a	400	300	244	80	192	12 000
b	29	18	11	4	4	
a	357	250	208	286	—	14 000
b	26	15	9	13	—	
a	111	75	65	770	—	16 000
b	8	5	3	34	—	
a	152	92	80	—	—	19 200
b	11	6	4	—	—	
a	294	182	174	666	122	21 760
b	21	11	8	30	2,5	
a	370	270	228	833	147	29 440
b	27	16	10	37	3	
a	312,5	213	333	1000	177	32 000
b	22,5	13	15	44	3,5	
a	300	198	161	mittl. Wert 1000	113	35 840
b	22	12	7	„ „ 44	2,3	

Diese sind so gewählt worden, daß wir für die Linien nicht nur die Abschwächungsvorrichtungen, sondern auch die Standardlampe gebrauchen konnten.

Wir hoffen, demnächst Material sammeln und die Resultate publizieren zu können, die ein größeres Gebiet umfassen.

In der Tabelle stellt bei jeder Spannung die Reihe a die Intensität dar, ausgedrückt in derjenigen der Standardlampe mit gleicher Wellenlänge, und die Reihe b die relativen Energien, abgeleitet aus der Energie-Wellenlängenkurve der benutzten Lampe.

Es muß beachtet werden, daß die Intensität bei 500 Volt nicht sicher bestimmt ist, weil bei dieser Spannung die Expositionsdauer zu kurz

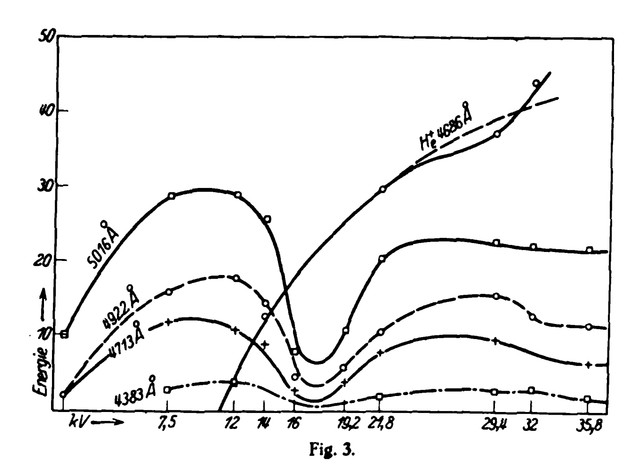


Fig. 3.

sein mußte, um bei höheren Spannungen nicht zu große Expositionsdauer zu bekommen.

In der Fig. 3 ist der Verlauf graphisch dargestellt. Merkwürdig ist es, daß die beobachteten Linien zuerst bis auf ein Maximum ansteigen, das in der Nähe eines Entladungspotentials von 10 kV liegt, um sodann bis zu einem Minimum von ungefähr 17 kV abzunehmen.

In der Nähe des gefundenen Maximums wird die He^+-Ionlinie (4686 Å Paschen) sichtbar, welche schnell und stetig an Intensität zunimmt.

Ein zweites Maximum liegt offenbar in der Nähe von 26 kV, während darauf die Linien sich zu einem zweiten Minimum zu bewegen scheinen.

In der Tabelle 3 sind die Intensitäten, ausgerechnet in Energieprozenten der Linie λ 5016 Å ($1\,S - 2\,P$), berechnet worden.

Bei der graphischen Darstellung (Fig. 4) sehen wir, daß die Linien der verschiedenen Serien sich in derselben Weise verhalten.

Tabelle 3.

λ in Å	4922	4713	4686	4384
Serie Nr.	2 P—4 D	2 p—4 s	He⁺-Ion Paschen	2 P—5 P komb.
500 Volt	20	20	0	—
7 500	55	34	0	10
8 600	61	35	0	14
8 960	65	34	0	11
12 000	62	38	14	14
14 000	58	35	50	—
16 000	62	37	—	—
19 200	55	36	—	—
21 760	52	38	113	12
29 440	58	37	141	11
32 000	53	—	200	15
35 840	54	32	300	10

Wie sich erwarten ließ, bildet auch hier die He⁺-Ionlinie eine Ausnahme und nimmt auch relativ unausgesetzt an Intensität zu.

Es dürfte ratsam sein, mit der Deutung unserer Versuche zu warten, bis umfangreicheres Material sie zuverlässiger machen wird.

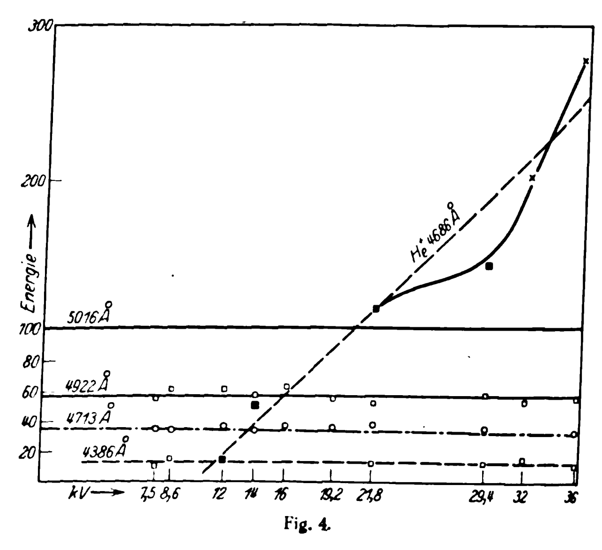


Fig. 4.

Jedoch die Tatsache, daß die Bogenlinien des Heliums denselben relativen Verlauf zeigen, deutet auf ein „Ausregenspektrum“ hin.

Es wird noch näher zu untersuchen sein, ob die Änderung der Neigung, welche die Funkenlinie in der Nähe des zweiten Maximums zu zeigen scheint, reell ist.

Zur Kenntnis der Intensitäten weicher Röntgenspektrallinien in ihrer Abhängigkeit von der Spannung.

Von **Axel Jönsson** in Upsala.

Mit 12 Abbildungen. (Eingegangen am 19. Mai 1927.)

Die vorliegende Mitteilung enthält die Ergebnisse, die bei einer Untersuchung über den vorstehenden Zusammenhang erhalten sind, wobei der neueste von Siegbahn konstruierte Hochvakuumspektrograph benutzt wurde und Messungen an ziemlich weichen Röntgenlinien ermöglichte. Die Strahlenenergie wurde mittels der Geigerschen Spitzenkammer gemessen. Messungen über den fraglichen Zusammenhang wurden an den stärkeren *K*-Linien von Al und an einigen *L*-Linien einiger Metalle der Pd-Gruppe und schließlich an einem Paar *M*-Linien von W und Tl ausgeführt. Die Ergebnisse sind in graphischer Darstellung wiedergegeben. Auch sind einige der so erhaltenen Kurven mit den theoretisch aufgestellten Formeln von Bergen-Davis und Rosseland verglichen, woraus hervorgeht, daß die Formel von Davis nicht mit den experimentellen Tatsachen in Übereinstimmung ist. Wird aber der von Rosseland vorgeschlagene Ausdruck der Theorie zugrunde gelegt und dabei auch die Antikathodenabsorption berücksichtigt, so erhält man wenigstens bei nicht zu hohen Spannungen eine bessere Übereinstimmung mit den Versuchen. Jedoch scheint der von Rosseland benutzte Ausdruck für die Anzahl der ionisierten Atome in der Antikathode den Beobachtungen nicht sehr genau zu entsprechen.

Die Kenntnis des Zusammenhanges zwischen der Energie der charakteristischen Röntgenlinien und der angelegten Antikathodenspannung ist für den theoretischen Physiker von großem Interesse, weil er dadurch die Möglichkeit erhält, seine Theorien über die von schnell bewegten Elektronen verursachte Ionisation zu prüfen. Der Ionisationsprozeß in der Antikathode dürfte auch eine bedeutend reinere und für die Experimente leichter zugängliche Erscheinung als bei Gasen sein, da in den Metallen keine sekundäre Ionisation vorhanden ist. Auch für die experimentelle Ermittlung der relativen Energien der Röntgenlinien ist Kenntnis der Abhängigkeit zwischen Intensität und Spannung von Wichtigkeit.

Messungen über diese Abhängigkeit sind früher hauptsächlich von Webster[1]), Wooten[2]), Kettmann[3]) und Stumpen[4]) ausgeführt. Die beiden ersten dieser Forscher haben aber nur Spannungen bis zur zwei- oder dreifachen Erregungsspannung benutzt, so daß sie nur den ersten

---

[1]) Phys. Rev. **7**, 403, 599, 1916.
[2]) Ebenda **18**, 71, 1919.
[3]) ZS. f. Phys. **18**, 359, 1923.
[4]) Ebenda **36**, 1, 1926.

Anstieg der Intensitätskurve zeichnen konnten. Webster gibt für die Intensität der Linie Rh $K\alpha_1$ die empirische Formel

$$J = \text{const.}(V - V_0)^{3/2},$$

wo V die angelegte Antikathodenspannung und V_0 die Anregungsspannung bedeuten, während Wooten seine Ergebnisse bei Mo und Pt durch

$$J = \text{const.}(V^2 - V_0^2)$$

darstellt. Auch sind vom Verfasser der vorliegenden Mitteilung einige Messungen an L-Linien von W und Pt ausgeführt [1]), wobei aber auch die Spannung nur bis zu etwa der doppelten Anregungsspannung gesteigert wurde, und die dabei erhaltenen Ergebnisse konnten mit einer Formel desselben Aussehens wie der von Webster dargestellt werden, aber mit einem größeren Exponenten, 1,7 oder 1,9. Alle Beobachter finden für den ersten Punkt der Kurve eine Bestätigung des Einsteinschen Gesetzes $h\nu = eV_0$ für die Seriengrenze. Von großem Interesse ist aber der Verlauf der Kurve bei höheren Spannungen, wobei der Einfluß der Antikathodenabsorption stark merkbar wird. Bei Kettmanns Messungen sind die Spannungen bis zu etwa 7 V_0 gesteigert, aber dieser Forscher hat, im Gegensatz zu den anderen, die direkt erhaltene photographische Schwärzung als ein Maß der Intensität benutzt, was wohl kaum einwandfrei sein dürfte. Das Verhalten der Linienintensitäten bei höheren Spannungen, bis 90 kV, ist auch von Stumpen mit der Ionisationsmethode untersucht. Im Gegensatz zu Kettmann hat er sich indessen der Wechselspannung bedient. Die von ihm bei den Messungen an Mo $K\alpha_1$, Cu $K\alpha_1$ und $K\beta_1$ sowie W $L\beta_1$ und $L\gamma_1$ erhaltenen Kurven sind sämtlich von ähnlicher Form. Sie steigen zunächst linear mit dem Quadrat der angelegten Spannung an und weichen bei dem etwa 4,5 fachen Betrag der Anregungsspannung von diesem quadratischen Verhalten ab. Von diesem Punkte steigen die Kurven weniger steil. Bei den gemessenen L-Linien tritt bei noch höheren Spannungen eine sehr interessante Erscheinung hervor, indem die Intensitäten bei der Anregungsspannung der K-Reihe wieder ein etwas stärkeres Anwachsen zeigen. Diese von Smekal früher vorausgesagte Steigerung läßt sich aus den Bohrschen Vorstellungen über die Elektronenumlagerungen bei den Emissionsvorgängen einfach erklären.

Theoretische Überlegungen über die Abhängigkeit der Linienintensität und die Erregungsspannung sind von Bergen-Davis [2]) und Rosseland [3]) durchgeführt, und beide geben Formeln für die Intensität. Die

[1]) ZS. f. Phys. **36**, 426, 1926.
[2]) Phys. Rev. **11**, 433, 1918.
[3]) Phil. Mag. **45**, 65, 1923.

Schlußformel von **Bergen-Davis** lautet in der von **Kettmann** gegebenen Umformung

$$J = \text{const.}\, E_\nu h\nu \left[\frac{1}{\varkappa^2}\left(1 - e^{-\varkappa^2 (V^2 - V_0^2)}\right) - \frac{2\,V_0}{\varkappa} e^{-\varkappa^2 V^2} \cdot \int\limits_{\varkappa V_0}^{\varkappa V} e^{z^2}\, dz\right]. \qquad (1)$$

Hier bedeutet h die **Plancksche** Konstante und E_ν ist ein Faktor, der die relative Wahrscheinlichkeit der Elektronenübergänge, bei welchen gerade Strahlung der Frequenz ν emittiert wird, angibt. Weiter ist $\varkappa^2 = \frac{c\mu}{b}$, wo μ den Absorptionskoeffizienten der fraglichen Wellenlänge und b die **Thomson-Whiddingtonsche** Konstante bedeuten, welche die Bremskraft des Antikathodenmaterials angibt. Dabei ist die Geschwindigkeit der eindringenden Elektronen in Volt ausgedrückt; c bedeutet den Quotienten zwischen dem Wege der Strahlen und dem der Elektronen in der Antikathode.

Rosselands Formel, in der die Absorption nicht berücksichtigt ist, die also nicht für höhere Spannungen Gültigkeit haben kann, hat die Form

$$J = \text{const.}\, E_\nu \,.\, h\nu \left(\frac{V - V_0}{V_0} - \log \frac{V}{V_0}\right). \qquad (2)$$

Die Fähigkeit dieser letzten Formel, die Beobachtungen wiederzugeben, ist noch nicht untersucht, und die Formel von **Davis** ist eigentlich nur von **Unnewehr**[1]) geprüft. Eine Schwierigkeit bei ihren Anwendungen ist unsere unvollständige Kenntnis der mit $\varkappa^2$ bezeichneten Größe. **Unnewehr** findet für den Verlauf der experimentellen Intensitätskurven von $\mathrm{Ag}\,K\alpha_1$ und $\mathrm{Rh}\,K\alpha_1$ gute Übereinstimmung mit der Formel, aber nicht bei Cr und Cu. Eine qualitative Übereinstimmung seiner erhaltenen Kurven mit der **Bergen-Davis**schen Gleichung hat **Kettmann** abzuleiten geglaubt, indem er für geeignete Werte von $\varkappa$ eine theoretische Kurve erhält, die sich seinen Beobachtungen gut anschließt. Bei sehr hohen Spannungen würde die Linienintensität sich einer oberen Grenze, die von der Antikathodenabsorption bedingt ist, asymptotisch nähern. Für verschwindende Antikathodenabsorption würde nach **Kettmann** die **Bergen-Davis**sche Formel die Abhängigkeit zwischen der Intensität und der Spannung durch die Gleichung $J = C\,(V^2 - V_0^2)$ wiedergeben. Dies ist aber unrichtig, indem $\lim\limits_{\varkappa = 0} J = C\,(V - V_0)^2$ ist. Wenn $\varkappa$ sich Null nähert, strebt nämlich das erste Glied innerhalb der Klammer in der Gleichung (1) gegen $V^2 - V_0^2$, während der Limes für das zweite

[1]) Phys. Rev. **22**, 529, 1923.

Glied für $\varkappa = 0\ 2\ V_0 (V - V_0)$ ist. Die von Stumpen gefundene lineare Abhängigkeit der Intensität von V^2 ist also nicht mit der Bergen-Davisschen Formel in Übereinstimmung. Nach beiden Formeln tangiert die theoretische Kurve die V-Achse in dem Anfangspunkt $V = V_0$. Auf Grund der bei den Herleitungen beider Formeln gemachten schematischen Annahmen können sie natürlich nur approximative Gültigkeit beanspruchen.

In der vorliegenden Mitteilung will ich einige von mir bei ziemlich weichen Linien und also großer Antikathodenabsorption erhaltene Meßresultate über die fragliche Abhängigkeit mitteilen. Die Versuche hierüber wurden im Zusammenhang mit einigen Messungen von relativen Linienintensitäten in der L-Reihe an einigen Metallen, hauptsächlich in der Pd-Gruppe, angestellt, und einige der dabei erhaltenen Ergebnisse habe ich schon in dieser Zeitschrift veröffentlicht.

Bei den Versuchen wurde der neueste von Siegbahn konstruierte Hochvakuumspektrograph, welcher an einem anderen Orte beschrieben ist[1]), verwendet. Anstatt mit Wasser wurde die Antikathode mit Öl gekühlt, wodurch erreicht wurde, daß durch die Kühlungsflüssigkeit keine Stromabgabe von der Antikathode zustande kam, was bei diesen Versuchen für das Konstanthalten des erregenden Elektronenstroms besonders wichtig war. Das Öl wurde mit Hilfe einer besonderen Pumpe in Zirkulation gebracht, und ein Teil der Ölleitung wurde mit kaltem Wasser gekühlt. Die Hochspannungsquelle für die Antikathode war ein Aggregat, durch welches Gleichspannung bis 20 kV angelegt werden konnte. Der von einem Generator erzeugte 500 periodige Wechselstrom wurde hochtransformiert und diese Hochspannung mittels zweier Glühkathodengleichrichter in Gleichspannung verwandelt. Um diese auszugleichen, dienten ein Kondensator und eine Drosselspule. Die Schwankungen in der erzeugten Gleichspannung betrugen weniger als 1%. Diese Spannung wurde mit einem Drehspulvoltmeter gemessen, dessen Angabe in Zehntel Kilovolt abgelesen werden konnte. Auch wurden die Angaben des Voltmeters kontrolliert und die Korrektionen ermittelt, nach deren Anbringung man die zu messenden Spannungen jedenfalls bis auf 0,1 kV angeben konnte. Zum Glühfaden in der Kathode wurden im allgemeinen mit Siegellack präparierte Platinfäden benutzt.

Wie bei den übrigen von mir ausgeführten und beschriebenen Intensitätsmessungen wurde die Strahlungsintensität mit Hilfe einer Geiger-

---

[1]) Journ. Opt. Soc. Amer. **18**, 235, 1926.

schen Kammer gemessen, wobei die übergehenden Elektrizitätsmengen in einem Kondensator aufgesammelt und die dadurch entstehende Spannung zwischen den Kondensatorbelegen mittels eines Quadrantenelektrometers gemessen wurde.

Als empfindliche Spitze in der Geigerschen Kammer wurden fein geschliffene Platinfäden benutzt, welche mittels Akkumulatoren zu einer Spannung von ungefähr 1500 Volt negativ aufgeladen waren. Einige solcher Platinspitzen konnten während verhältnismäßig langer Zeiträume gut funktionieren, wenn sie vor Staub und dergleichen geschützt und nicht durch zu viele von starker Strahlung verursachte Entladungen überanstrengt wurden.

Da bei diesen Versuchen sämtliche zu messenden Intensitäten einer bestimmten Linie von Strahlung derselben Wellenlänge herrührten, war die von den Strahlen ausgelöste Anzahl von Entladungen ohne Zweifel ein relatives Maß der in die Kammer einfallenden Strahlungsenergie. Dies wurde auch durch Variieren der Stromstärke beim Konstanthalten der Spannung kontrolliert, wobei eine lineare Abhängigkeit zwischen Elektrometerausschlägen und Stromstärken erhalten wurde. Die Elektrometernadel war mittels Trockenelemente bis ungefähr 120 Volt aufgeladen, und die zu messende Spannung zwischen den Kondensatorbelegen betrug höchstens 2 oder 3 Volt. Mit Rücksicht auf diese im Vergleich mit der Hilfsspannung der Nadel nicht ganz zu vernachlässigende Spannung wurden die Ausschläge korrigiert, nachdem die Korrektionen durch Anlegen von bekannten Spannungen an das isolierte Quadrantenpaar mittels einer Potentiometeranordnung ermittelt wurden. Während einer Aufsammlungszeit wurden auch die Kammerwände etwas aufgeladen, was dieselbe Wirkung hatte wie eine Erniedrigung der Spitzenspannung, und auch dafür wurden in der von mir früher beschriebenen Weise Korrektionen angebracht. Das Elektrometer sowie die Kammer und alle Zuleitungen waren durch geerdete Metallhüllen vor elektrostatischen Störungen geschützt. Die Strahlung trat in die Kammer durch einen mit Goldschlägerhaut bedeckten Spalt von 0,17 mm Weite ein. Etwa 5 mm hinter dem Spalt traf die Strahlung die gegen den Spalt gerichtete empfindliche Spitze. Die Weite des Spektrographenspalts war 0,09 mm.

Bei den Aufnahmen der Meßreihen wurden zuerst Kammerhalter und Kristallgitter genau in ihre richtigen Lagen einjustiert. Mit feststehendem Kristall wurde dabei der Kammerhalter gedreht und der bei jeder Einstellung pro Minute eintretende Ausschlag des Elektrometers beobachtet, wodurch die Einstellung für Maximumintensität der fraglichen

Linie bekannt wurde. In derselben Weise wurde bei unveränderter Lage der Kammer die Feinjustierung der Kristallage ausgeführt.

Bei den eigentlichen Meßreihen wurden so die Einstellungen und die Stromstärke durch die Röntgenröhre, welche an einem Milliamperemeter in zehntel Milliampere abgelesen werden konnte, konstant gehalten und Beobachtungen der pro Minute bei verschiedenen Spannungen eintretenden Elektrometerausschläge gemacht. An jeder Linie wurden im allgemeinen vier bis fünf solcher Meßreihen durchgeführt, wobei die Antikathodenspannung in Stufen von 1 kV bis zu der höchst anlegbaren Spannung gesteigert wurde.

Um den von der kontinuierlichen Strahlung bewirkten Ausschlag in Abzug bringen zu können, wurden auch mit derselben Stromstärke gleiche Messungsreihen angestellt, bei welchen der Kammerspalt unmittelbar an der Seite der fraglichen Linie eingestellt wurde. Der Strom durch die Röntgenröhre betrug 5 bis 10 mA.

In dieser Weise wurden die Intensitäten bei den unten erwähnten Linien untersucht. Die weichsten Linien waren die in der K-Reihe von Al, nämlich die $K\alpha$- und $K\beta_1$-Dubletts, die ja nicht aufgelöst werden konnten, und die Funkenlinie $K\alpha_3$ desselben Elementes. Von den L-Linien wurden folgende untersucht: an Mo $L\alpha_1$ und β_1, an Rh α_1, β_1, β_2 und γ_1 und schließlich die α_1-Linie von Ag. Auch wurden als Vertreter der M-Reihe die α- und β-Linien von W und Tl gewählt. Als Gitter diente bei den L-Linien ein Quarzkristall und bei den Aufnahmen der übrigen Linien Glimmer. Die erhaltenen Ergebnisse sind in graphischer Darstellung in den Fig. 1 bis 6 zusammengestellt.

In ihren Hauptzügen stimmen sämtliche Kurven überein, indem sie im Anfangspunkt die V-Achse zu berühren scheinen und danach zunächst mit wachsender Spannung steiler verlaufen, um bei noch höheren Spannungen allmählich umzubiegen. In keinem Falle ist jedoch eine Maximalintensität erreicht. Eine Tatsache, die deutlich hervortritt, ist die geringere Steilheit der Linien Al $K\alpha_3$ und $L\beta_2$ und γ_1, bei Rh im Vergleich mit den stärkeren Linien bei demselben Element. Während z. B. das Verhältnis zwischen den einer gewissen Spannung entsprechenden Intensitätszahlen der Linien Rh $L\alpha_1$ und β_1 ziemlich unabhängig von der Spannung ist, werden die Intensitäten der beiden Linien $L\beta_2$ und γ_1 in Prozenten von α_1 bei höheren Spannungen bedeutend herabgesetzt. Dies stärkere Umbiegen der Linien β_2 und γ_1 erhält seine einfache Erklärung aus der Tatsache, daß diese Linien an der kürzerwelligen Seite

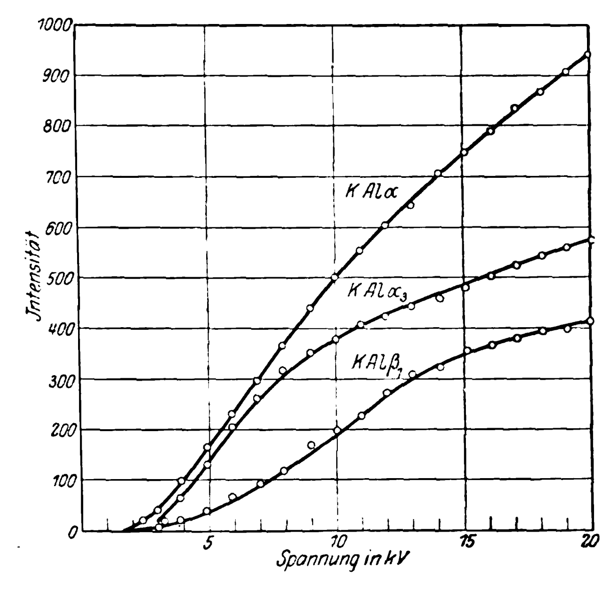

1000
900
800
700
600
500
400
300
200
100
0
Intensität
K Al α
K Al α3
K Al β1
5
10
15
20
Spannung in kV

Fig. 1.

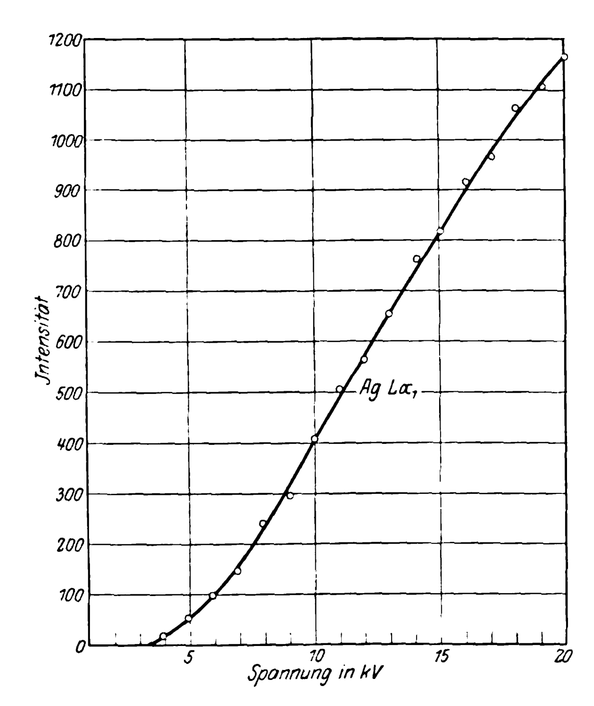

1200
1100
1000
900
800
700
600
500
400
300
200
100
0
Intensität
Ag Lα1
5
10
15
20
Spannung in kV

Fig. 2.

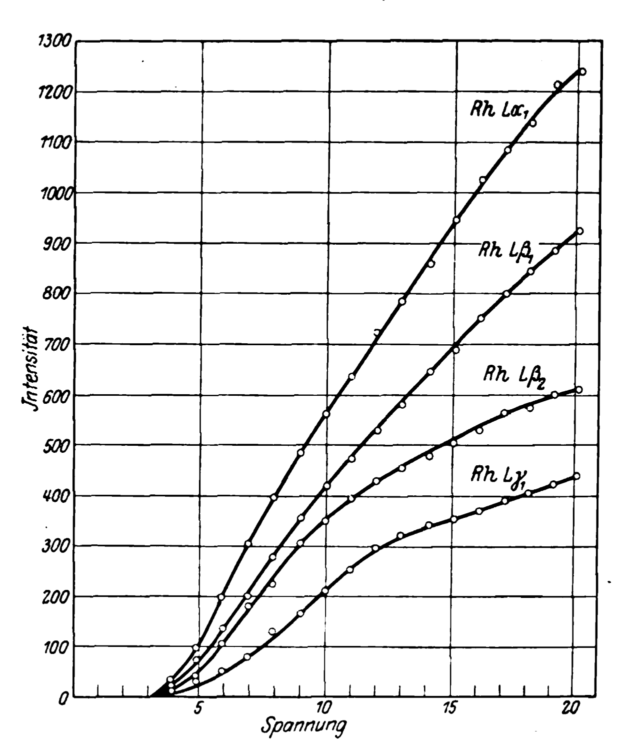

1300
1200
1100
1000
900
800
700
600
500
400
300
200
100
0
Intensität
Rh Lα1
Rh Lβ1
Rh Lβ2
Rh Lγ1
5
10
15
20
Spannung

Fig. 3.

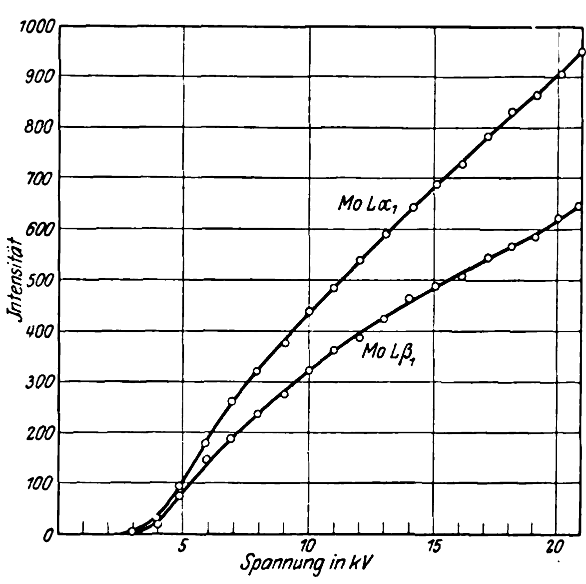

1000
900
800
700
600
500
400
300
200
100
0
Intensität
Mo Lα1
Mo Lβ1
5
10
15
20
Spannung in kV

Fig. 4.

der Kante L_{III} liegen und also, besonders bei höheren Spannungen, auf Grund der Antikathodenabsorption relativ stärker geschwächt sind.

Für die Funkenlinie Al $K\alpha_3$ kann man ja auch nicht dieselbe Form der Kurve erwarten wie bei den übrigen Linien, weil der dem Emittieren dieser Linie vorangehende Ionisationsprozeß sicher von anderer Natur ist wie bei den übrigen Linien. Die Anregungsspannung der Funkenlinien ist ja auch nicht bekannt, und eine genauere Bestimmung derselben konnte ich bei meinen experimentellen Anordnungen nicht ausführen. Es

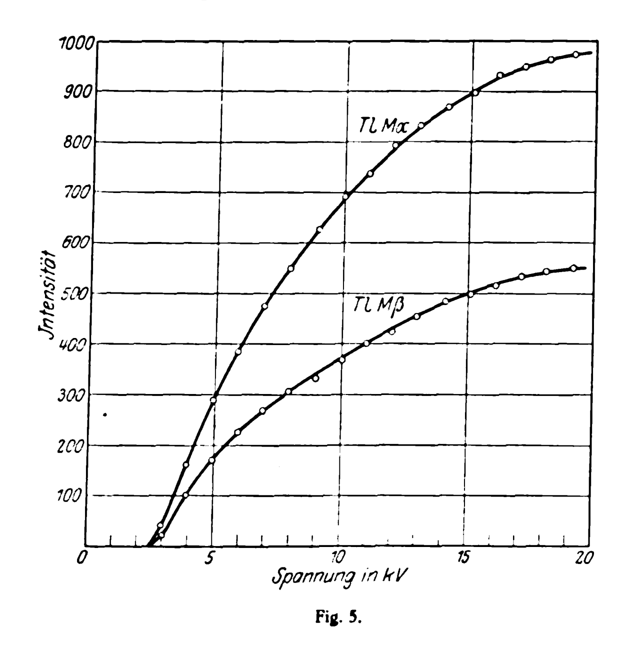


Fig. 5.

schien aber, als ob der Wert der Anregungsspannung von Al $K\alpha_3$ ungefähr 2,2 kV wäre.

Für das zur Al $K\alpha$-Linie nicht proportionale Anwachsen des sehr breiten Liniendubletts Al $K\beta_1$ habe ich keine Erklärung vorzuschlagen. Ich habe jedoch bei anderen verbreiterten Linien eine Beobachtung gemacht, die vielleicht in diesem Zusammenhang von Interesse sein könnte. Bei den früher veröffentlichten Messungen der relativen Intensitäten der Linien $L\beta_3$ und β_4 an Mo, Rh, Pd und Ag habe ich eine mit wachsender Intensität der Strahlung vergrößerte Breite dieser Linie gefunden, während die Breiten der Linien $L\alpha_1$ und β_1 dabei nicht merkbar veränderlich waren. In den optischen Spektren kommen ja auch solche Erscheinungen vor, und man hat sie als einen Starkeffekt der umgebenden ionisierten

Atome auf die strahlenden Atome zu erklären versucht. Wahrscheinlich würde dieser Effekt an Linien, die in äußeren exzentrischen Bahnen ihre Anfangsniveaus haben, am größten sein, und wenn eine Linie einem solchen Effekt unterliegt, würde die gemessene Intensität der Linie bei höheren Spannungen erniedrigt werden. Auf Grund der Verbreiterung würde nämlich der in der Kammer eintretende Bruchteil der Linienintensität vermindert werden.

Die Intensitätskurven der untersuchten M-Linien steigen zunächst steiler an als die anderen Kurven, und der Umbiegungsbezirk liegt bei

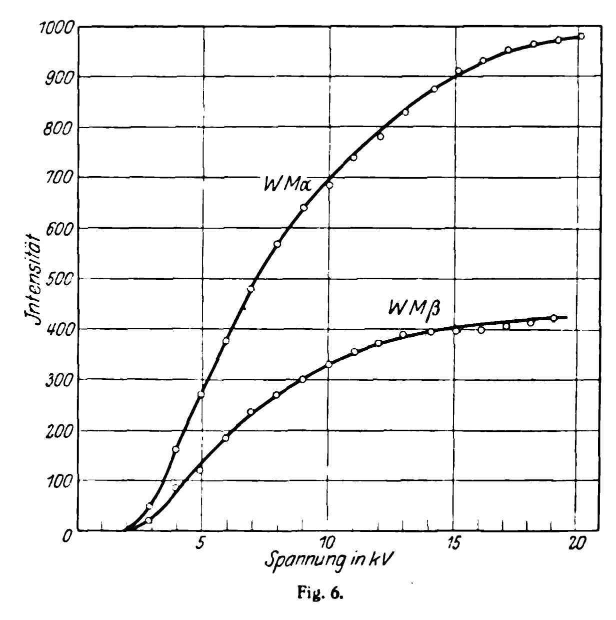


Fig. 6.

ziemlich niedriger Spannung, was von einer sehr großen Antikathodenabsorption verursacht sein dürfte. Bei den L-Linien von Mo wurde die Anregungsspannung der K-Reihe, ungefähr 19,9 kV, erreicht, und bei dieser Spannung ist auch eine Steigerung der Intensität bemerkbar, was in Übereinstimmung mit den Ergebnissen von Stumpen ist. Auch hat man beim Einsetzen der charakteristischen L-Strahlen ein steileres Anwachsen der M-Linien zu erwarten, welches jedoch nicht bemerkbar ist.

Die hier mitgeteilten experimentellen Ergebnisse habe ich mit den oben erwähnten theoretischen Formeln von Bergen-Davis und Rosseland verglichen. Da die Antikathodenabsorption bei den fraglichen langwelligen Linien sicher von bedeutendem Einfluß ist, habe ich jedoch nicht die von Rosseland gegebene Formel (2) verwendet, worin die

Einwirkung dieser Absorption nicht berücksichtigt ist. Aber mit Anwendung der früher von J. J. Thomson[1]) vorgeschlagenen und von Rosseland benutzten Ionisationsfunktion ist es leicht, eine Formel herzuleiten, worin auch die Absorption in der Antikathode in der Rechnung berücksichtigt wird. Die Verschiedenheit in der Behandlung des fraglichen Problems zwischen Bergen-Davis und Rosseland besteht in ihren Auffassungen der Vorgänge bei der von den Kathodenstrahlelektronen verursachten und der Entstehung der Röntgenlinien vorhergehenden Stoßionisation in der Antikathode. Nach Bergen-Davis soll nur die gegen den Mittelpunkt des als kugelförmig betrachteten Antikathodenatoms gerichtete Komponente der Elektronengeschwindigkeit die Anregungsenergie liefern. Dadurch erhält er für die Ionisationsfunktion, d. h. die Anzahl der pro Einheitsweg von den Kathodenstrahlelektronen hervorgerufenen ionisierten Atome, das Aussehen $C\frac{V - V_0}{V}$.

In Thomsons Theorie der Ionisation werden die in den Atomen gebundenen Elektronen als anfänglich ruhend betrachtet, und die Einwirkung zwischen diesen und den in die Antikathode eindringenden Kathodenstrahlelektronen wird als mit dem Quadrat des gegenseitigen Abstandes umgekehrt proportional angenommen. Die Rechnungen werden nach der klassischen Mechanik durchgeführt. Aus neueren Versuchen über Stoßionisation geht zwar hervor, daß die klassische Mechanik nicht für die fraglichen Stöße gilt, aber nach Rosseland sollten doch Rechnungen nach der klassischen Mechanik die hervorgerufene Ionisation wiedergeben, wenn die Geschwindigkeit der störenden Elektronen im Verhältnis zur Geschwindigkeit der in den Atomen gebundenen Elektronen groß ist. Durch ziemlich einfache Rechnungen erhält Thomson für die Anzahl der pro Einheitsweg ionisierten Atome den Ausdruck

$$I = \frac{2\pi^2 e^4 n N}{m v^2}\left(\frac{1}{E_0} - \frac{2}{m v^2}\right).$$

Hier bedeuten v die Geschwindigkeit der schnell bewegten Elektronen und m und e Masse und Ladung derselben. E_0 ist die für die Entfernung eines Elektrons aus der fraglichen Elektronengruppe erforderliche Energie und n die Anzahl der Elektronen dieser Gruppe, während N die Anzahl Atome pro Einheitsvolumen bedeutet. Wird der Weg der in die Antikathode eindringenden Elektronen mit x bezeichnet, so kann man also für die Anzahl der aus der Gruppe herausgeworfenen Elektronen in einer

[1]) Phil. Mag. **28**, 449, 1912.

Schicht von der Dicke dx den Ausdruck $i \, . \, I dx$ ansetzen, wo i den Strom durch die Röntgenröhre bedeutet. Für die von dieser Schicht herrührende Intensität einer dem fraglichen Ionisationszustand entsprechenden Röntgenlinie kann man den Ausdruck $C \, . \, i E_\nu h \nu \, . \, I e^{-c\mu x} dx$ setzen, und durch Integrieren dieses Ausdrucks längs des Weges der erregenden Elektronen, bis die Energie derselben gleich der Ionisationsenergie der fraglichen Gruppe ist, erhält man die gesamte Intensität. Hier bedeutet C eine Konstante, und die Größen E_ν, h, c und μ sind oben definiert. Den Geschwindigkeitsverlust der Elektronen in der Antikathode betrachtete ich als aus der Thomson-Whiddingtonschen Formel, $v_x^4 = v^4 - ax$, bekannt. Für die gesamte Linienintensität bekommt man also den Ausdruck

$$J = C i E_\nu h \nu \int_0^{x_0} I e^{-c\mu x} \, dx,$$

wo x_0 der Weg ist, auf welchem die eindringenden Elektronen auf Grund ihrer Geschwindigkeit die in den Atomen gebundenen fraglichen Elektronen fortstoßen können. Wird die Geschwindigkeit in Volt gerechnet, so ist diese Tiefe $x_0 = \frac{V^2 - V_0^2}{b}$, und man kann also schreiben

$$J = C i E_\nu h \nu \int_0^{\frac{V^2 - V_0^2}{b}} \frac{1}{V_x} \left(\frac{1}{V_0} - \frac{1}{V_x} \right) e^{-\frac{c\mu}{b}(V^2 - V_x^2)} \, dx,$$

oder wenn man die Spannung als Integrationsvariable einführt und

$$\varkappa^2 = \frac{c\mu}{b}$$

setzt:

$$J = C i E_\nu h \nu e^{-\varkappa^2 V^2} \left[\frac{1}{V_0} \int_{V_0}^{V} e^{\varkappa^2 z^2} \, dz - \int_{V_0}^{V} \frac{1}{z} e^{\varkappa^2 z^2} \, dz \right]. \qquad (3)$$

Die hier vorkommenden Integrale sind nicht auswertbar, bei der numerischen Anwendung kann man aber für kleine Werte von $\varkappa$ und nicht zu hohe Spannungen mit Vorteil eine Reihenentwicklung benutzen. Werden dabei nur die drei ersten von $\varkappa$ abhängigen Glieder mitgenommen, so erhält man

$$J = C i h \nu e^{-\varkappa^2 V^2} \left[\frac{V - V_0}{V_0} - \log \frac{V}{V_0} + \frac{\varkappa^2}{6 V_0} (2 V^3 - 3 V^2 V_0 + V_0^3) \right.$$
$$\left. + \frac{\varkappa^4}{40 V_0} (4 V^5 - 5 V^4 V_0 + V_0^5) + \frac{\varkappa^6}{252 V_0} (6 V^7 - 7 V^6 V_0 + V_0^7) + \cdots \right].$$

Bei der numerischen Prüfung der Formel habe ich diese Entwicklung benutzt. Auch die Formel von Davis kann man entwickeln und erhält dabei

$$J = C i h \nu \Big[(V - V_0)^2 - \frac{\varkappa^2}{6} (3 V^4 - 8 V^3 V_0 + 6 V^2 V_0^2 - V_0^4) + \frac{\varkappa^4}{30} (5 V^6 - 16 V^5 V_0 + 15 V^4 V_0^2 - 5 V^2 V_0^4 + V_0^6) - \frac{\varkappa^6}{840} (35 V^8 - 128 V^7 V_0 + 140 V^6 V_0^2 - 70 V^4 V_0^4 + 28 V^2 V_0^6 - 5 V_0^8) + \cdots \Big].$$

Diese Formel wird mit Benutzung der Ionisationsfunktion $C \frac{V - V_0}{V}$ in derselben Weise wie Gleichung (3) hergeleitet. Für wachsende Spannung steigt dieser Ausdruck und nähert sich asymptotisch einer oberen Grenze, während der Thomsonsche Ausdruck $C \frac{1}{V} \left(\frac{1}{V_0} - \frac{1}{V} \right)$ nur bis $V = 2 V_0$ zu einem Maximumwert steigt, um für hohe Spannungen sich der Null zu nähern. Bei ihren Messungen über die von α-Partikeln in Gasen verursachte Ionisation haben aber Kossel und Mayer[1]) gefunden, daß das Ionisationsvermögen dieser Partikeln in ihrer Abhängigkeit von der Geschwindigkeit ein Maximum hat, was zugunsten des Thomsonschen Ausdrucks spricht. Wie unten gezeigt wird, werden auch die hier gemessenen Röntgenlinienintensitäten von der Formel am besten wiedergegeben, in welcher der letzte Ausdruck benutzt wird.

Die in der Formel außerhalb der Klammer stehenden Konstanten sind von den Versuchsanordnungen und der Empfindlichkeit der Meßgeräte abhängig. Eine wichtige Eigenschaft, welche die Prüfung der Gleichungen ermöglicht, besteht darin, daß keine arbiträren Konstanten in ihren von der Spannung abhängigen Teilen vorkommen. Von den darin eingehenden und für jede Linie konstanten Größen $\varkappa^2$ und V_0 ist ja die letztere als bekannt zu betrachten, während dies für $\varkappa$ nur unvollkommen der Fall ist. Die die Bremskraft der Antikathode angebende Konstante a ist von Terrill[2]) für die Metalle Ag, Al, Au, Be und Cu experimentell ermittelt, woraus sich ergibt, daß diese Größe der Dichte des Stoffes proportional ist und daß sie für alle Metalle den Wert $5{,}07 \cdot 10^{42} \cdot \varrho$ hat. Wird die Spannung in Kilovolt gemessen, so ist der

[1]) Ann. d. Phys. **87**, 393, 1912; **45**, 1, 1914.
[2]) Phys. Rev. **22**, 101, 1923.

dieser entsprechende Betrag von b/ϱ 0,40 . 10^6, welcher Wert bei der Berechnung der theoretischen Kurven benutzt ist. Für den zur Al$K\alpha$-Linie gehörigen Wert von μ/ϱ erhält man durch Interpolieren aus den in Siegbahns Buch „The Spectroscopy of X-Rays" angegebenen Al-Absorptionskoeffizienten die Zahl 855. Wie aber Herr Edv. Jönsson mir freundlichst mitgeteilt hat, dürften diese älteren Messungen ziemlich unsicher sein, da er aus kürzlich ausgeführten und noch nicht veröffentlichten Messungen nach einer photographischen Methode den bedeutend

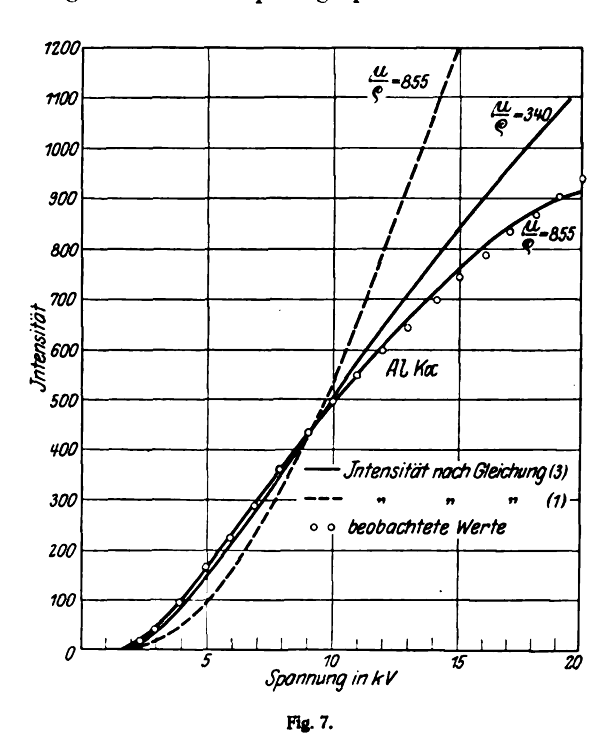


Fig. 7.

kleineren Wert 340 erhalten hat. Darum sind theoretische Kurven für beide Werte der Absorptionskoeffizienten in Fig. 7 eingezeichnet. Für die übrigen benutzten Antikathodenmaterialien liegen keine experimentellen Bestimmungen dieser Koeffizienten bei den fraglichen weichen Wellenlängen vor. Wenn die Größe der sprungweisen Veränderungen dieser Koeffizienten bei den L-Kanten bekannt wäre, würde man die gesuchten Werte derselben durch Anwendung ihres bekannten empirischen Zusammenhanges mit den Atomnummern und Wellenlängen berechnen können. Um jedoch verwendbare Werte einführen zu können, bin ich in folgender

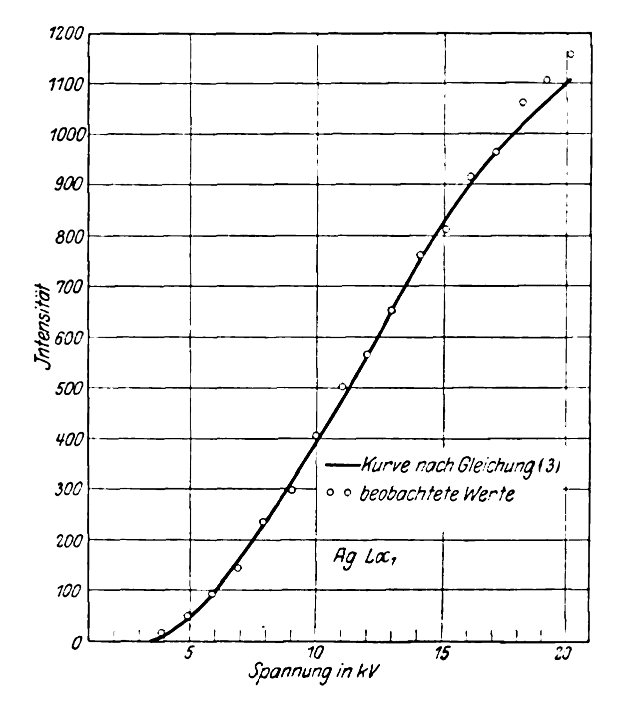
Weise zu Werke gegangen. Es zeigt sich, daß man die erhaltene Intensitätskurve von Ag $L\alpha_1$ mittels der Gleichung (3) ziemlich gut wiedergeben kann, wenn man $\varkappa^2$ gleich 0,0016 setzt, was $\mu/\varrho = 650$ entspricht. Aus den in Siegbahns oben erwähntem Buch angegebenen Absorptionskoeffizienten folgt, daß bei diesem Metall μ mit $\lambda^{2,8}$ veränderlich ist. Durch Rechnungen erhält man dann das Ergebnis, daß die gesamte Erniedrigung der Absorptionskoeffizienten bis zu ein Sechstel betragen sollte. Für die Veränderung der Absorptionskoeffizienten von Mo und Rh bei den Absorptionskanten ist dann dieselbe Größe angenommen, wodurch eine Berechnung der Koeffizienten für die $L\alpha_1$- und β_1-Linien auch bei diesen Metallen ermöglicht wird. Die hierdurch erhaltenen Werte sind natürlich sehr unsicher.

Der Faktor c, der von der geometrischen Form der Antikathode abhängt, hatte den Wert 1, weil sowohl der Elektronenstrom als auch die gemessene Strahlung den Winkel von 45° mit der Antikathodenfläche bildeten.

Die bei den Berechnungen der theoretischen Kurven benutzten Werte von V_0, μ/ϱ und k^2 sind in der nachstehenden Tabelle enthalten.

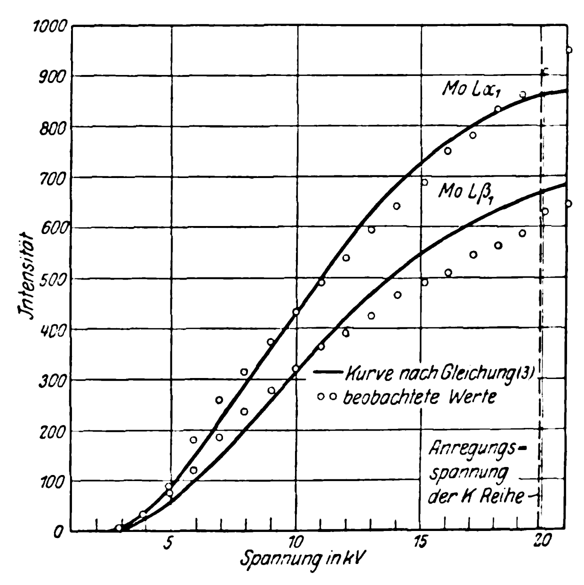
Linie	λ_0 in Å.-E.	V_0 in kV	μ/ϱ	k^2
Al $K\alpha$	8,319	1,55	340 855	0,002 04 0,005 13
Ag $L\alpha_1$	4,145	3,35	650	0,018
Rh $L\alpha_1$	4,588	3,00	950	0,022
Rh $L\beta_1$	4,364	3,13	750	0,019
Rh $L\beta_2$	4,122	3,00	1800	0,036
Rh $L\gamma_1$	3,936	3,13	1200	0,030
Mo $L\alpha_1$	5,394	2,53	1100	0,018
Mo $L\beta_1$	5,166	2,63	1000	0,017
Tl $M\alpha$	5,443	2,40		
Tl $M\beta$	5,233	2,51		
W $M\alpha$	6,973	1,80		
W $M\beta$	6,745	1,87		

Bei dieser Berechnung war es zweckmäßig, die Spannung in Vielfachen von V_0 einzuführen und also für jede Linie V_0 gleich Eins zu setzen, wobei anstatt $\varkappa^2$ die Größe $\frac{\mu \cdot V_0^2}{b}$ tritt, welche mit k^2 bezeichnet ist. Der außerhalb der Klammer stehenden Konstante C wurde ein solcher Wert zugeteilt, daß ein experimentell ermittelter Punkt mit der theoretischen Kurve zusammenfiel. Die Fähigkeit der beiden Formeln, die Beobachtungen wiederzugeben, ist aus den Fig. 7 bis 11 ersichtlich. Die einzige Linie, für welche der k-Wert mit einiger Sicherheit bekannt ist,



Intensität
1200
1100
1000
900
800
700
600
500
400
300
200
100
0
5
10
15
20
Spannung in kV
Kurve nach Gleichung (3)
beobachtete Werte
Ag Lα1

Fig. 8.



Intensität
1000
900
800
700
600
500
400
300
200
100
0
5
10
15
20
Spannung in kV
Mo Lα1
Mo Lβ1
Kurve nach Gleichung (3)
beobachtete Werte
Anregungs-
spannung
der K Reihe

Fig. 9.

ist die $K\alpha$-Linie von Al, und bei dieser Linie stimmt die aus der oben hergeleiteten Formel berechnete Form der Kurve für $\frac{\mu}{\varrho} = 855$ ganz gut mit den Beobachtungen überein. Wie ferner ersichtlich ist, gibt die

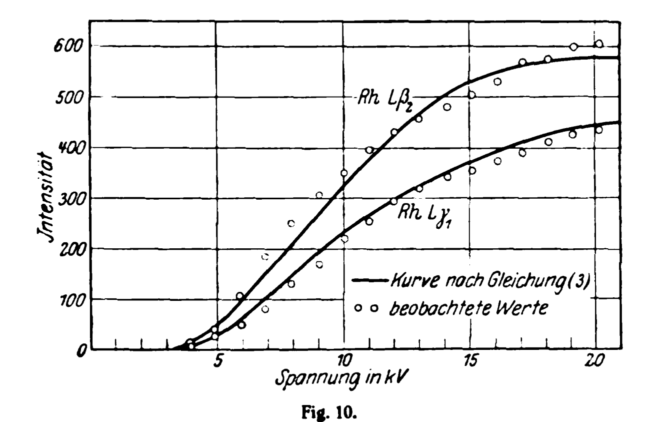


Fig. 10.

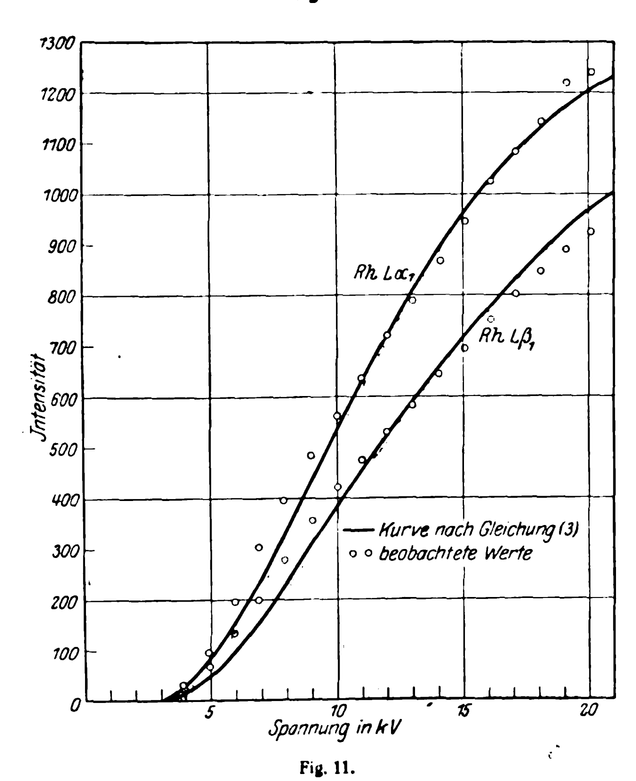


Fig. 11.

Formel von Davis ein viel steileres Anwachsen der Intensitäten als die beobachteten Werte.

Die untersuchten L-Linien steigen auch angenähert in Übereinstimmung mit der theoretischen Kurve, bei höheren Spannungen werden aber die Kurven stärker umgebogen, als es den Beobachtungen entspricht. Auf Grund der mangelhaften Kenntnisse der Absorptionskoeffizienten für die M-Linien sind für diese keine theoretischen Kurven gezeichnet.

Während nach der Formel von Davis die Linienintensität sich einem endlichen Wert asymptotisch nähert, gibt die andere Gleichung für hohe Spannungen einen Maximalwert der Intensität, welcher bei noch höheren Spannungen niedriger wird. Dies hat seinen Grund darin, daß die Lage der Schicht, in der die meisten Atome ionisiert werden, mit höherer Spannung tiefer in die Antikathode sinkt, während die Ionisation in den in der Nähe der Oberfläche befindlichen Schichten vermindert wird. Die größere Absorption der von den tiefer liegenden und am stärksten emittierenden Schichten kommenden Strahlung bewirkt dadurch das Herabsetzen der aus der Antikathode tretenden Strahlung. Leider konnte die Spannung bei diesen Versuchen nicht weiter gesteigert werden, um untersuchen zu können, wenn ein solcher Effekt vorhanden ist. Für diesen Zweck sollten Messungen an einer weichen K-Linie besonders geeignet sein. Aus den gezeichneten Kurven und den beobachteten Werten geht hervor, daß die Formel (3) einen Maximalpunkt bei viel niedrigerer Spannung ergibt, als es den Experimenten entspricht.

Unter Voraussetzung der Gültigkeit des Thomson-Whiddingtonschen Gesetzes und der Richtigkeit der oben gemachten Annahme, daß die emittierte Anzahl von Röntgenlichtquanten der Anzahl von ionisierten Atomen proportional ist, kann man aus den bei den Messungen erhaltenen Kurven Zahlenwerte für die also nicht näher bekannte Ionisationsfunktion $I(V)$ experimentell ermitteln. Für die Intensität $J(V)$ einer Linie kann man nämlich schreiben:

$$J = C\int_{V_0}^{V} I(V')\,V'\,e^{-\varkappa^2(V^2 - V'^2)}\,d\,V',$$

und durch Differenzieren erhält man hieraus die Gleichung

$$C\,I(V) = \frac{1}{V}\frac{\partial J}{\partial V} + 2\,\varkappa^2 J.$$

Aus den experimentell ermittelten Kurven erhält man J und aus ihrer Krümmung $\frac{\partial J}{\partial V}$. In Fig. 12 sind in dieser Weise aus den Messungen

bei Al $K\alpha$ und Ag $L\alpha_1$ berechnete Werte von $CI(V)$ graphisch dargestellt. Beide Kurven steigen im Anfang ziemlich steil zu einem Maximalpunkt, wonach die Ionisation allmählich fällt, was in qualitativer Übereinstimmung mit Thomsons Theorie ist, nicht aber mit den Betrachtungen von Davis. Die in dieser Weise erhaltenen Kurven haben jedoch ihre Maximalpunkte nicht bei der doppelten Ionisationsspannung, wie Thomsons Theorie verlangt, sondern bei etwas höherer Spannung,

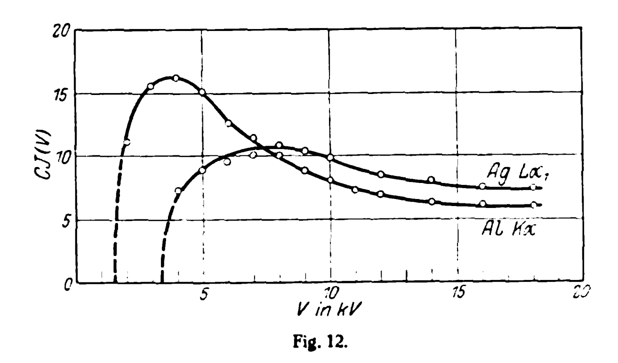


Fig. 12.

nämlich 2,6 V_0 für die Al-Linie und 2,4 V_0 bei der Ag-Linie. Auch ist es unsicher, wann die Ionisation für hohe Spannungen sich der Null nähert. Das allgemeine Aussehen dieser Kurven stimmt mit den von Mayer und Kossel erhaltenen Ergebnissen bei ihren Messungen über die von α- und β-Partikeln in Gasen verursachte Ionisation überein.

Wenn die oben hergeleitete Formel (3) also nicht für höhere Spannungen die Strahlungsintensität richtig wiedergibt, dürfte man jedoch mit Hilfe derselben die bei Bestimmungen von relativen Röntgenlinienintensitäten erforderlichen Korrektionen für Antikathodenabsorption und für die Reduktion auf unendliche Spannung, bei Linien mit verschiedenen Anregungsspannungen, berechnen können.

Die Rolle des Kreiselelektrons bei paramagnetischen Erscheinungen.

Von D. M. Bose in Calcutta.

Mit 1 Abbildung. (Eingegangen am 19. April 1927.)

Langevin hat zur Erklärung der Curieschen Beobachtungen über die Änderung der Massensuszeptibilität des Sauerstoffs mit der Temperatur die grundlegende Annahme gemacht, daß sich ein paramagnetisches Molekül als Ganzes in einem Magnetfeld einstellen kann. In der von Pauli, Sommerfeld und anderen abgeleiteten Quantentheorie dieser Erscheinung wird diese Annahme mit der Einschränkung übernommen, daß die magnetischen Achsen des Moleküls nur eine diskrete Zahl von Richtungen zum Felde einnehmen können. Die Langevinsche Annahme ist hauptsächlich aus zwei Gründen ernstlich angegriffen worden: 1. weil die Langevin-Weisssche Formel auch die Suszeptibilität paramagnetischer kristallinischer fester Körper wiedergibt, in denen eine Drehung der Moleküle oder Ionen nicht möglich ist, und 2. weil alle Versuche, die zur Prüfung der optischen und elektrischen Konsequenzen aus der Orientierung paramagnetischer Gasmoleküle in einem Magnetfeld unternommen wurden, negative Ergebnisse hatten. — In der vorliegenden Arbeit wird der Versuch gemacht, die paramagnetischen Erscheinungen aus Annahmen zu erklären, die nicht die Einstellung eines Moleküls oder Ions in einem Magnetfeld verlangen. Es wird angenommen, daß von den beiden Drehimpulsen, die ein in einer geschlossenen Bahn bewegtes Elektron hat, nämlich der durch die Quantenzahl s charakterisierte Kreiseldrehimpuls und der durch $l = k - 1$ charakterisierte Drehimpuls seiner Bahn, nur der erstere für paramagnetische Effekte verantwortlich ist. Ferner können sich die Rotationsachsen dieser Elektronen entweder parallel oder antiparallel zum Magnetfeld einstellen, und das resultierende magnetische Moment eines Atoms oder Ions mit einer unvollständigen inneren Schale ist gleich der algebraischen Summe der Kreiseldrehimpulse aller der Elektronen, die sich im Magnetfeld einstellen können. — Mit Hilfe dieser Annahmen, wird 1. eine Ableitung des Curie-Langevinschen Gesetzes und 2. die magnetischen Momente von Ionen als Funktion der Elektronenzahl in einer inneren unvollständigen Schale gegeben; 3. wird eine Erklärung der Gerlachschen Versuche über Eisen- und Nickeldampf versucht und 4. eine Erklärung der magnetomechanischen Versuche an ferromagnetischen Elementen gegeben.

Einleitung. Bekanntlich gibt es zurzeit keine Theorie der paramagnetischen Erscheinungen, die logisch befriedigend ist und gleichzeitig alle bekannten Erscheinungen quantitativ wiedergibt. Ehe wir an die Darstellung einer neuen Theorie gehen, wollen wir die Theorien aufzählen, die zur Erklärung der bekannten Erscheinungen des Paramagnetismus vorgeschlagen worden sind und zusehen, wieweit sie theoretisch befriedigend sind und die experimentellen Tatsachen darzustellen vermögen.

Die Langevinsche Theorie des Paramagnetismus wurde eingeführt, um die Beziehung zu erklären, die Curie zwischen der Massen-

suszeptibilität χ des Sauerstoffs und der Temperatur T entdeckt hatte, nämlich

$$\chi T = \text{const.}$$

Langevin nahm an, daß jedes Sauerstoffmolekül ein magnetisches Moment μ besitzt, und daß solche Moleküle, wenn sie in ein Magnetfeld gebracht werden, dahin streben, sich parallel zur Feldrichtung einzustellen, soweit sie nicht durch Zusammenstoß mit anderen Molekülen daran gehindert werden. Ferner wird angenommen, daß sich die Moleküle gegenseitig nicht beeinflussen. Mit diesen Annahmen kann unter Benutzung des Boltzmannschen Theorems gezeigt werden, daß

$$\frac{\overline{m}}{\mu} = \operatorname{ctg\,hyp} x - \frac{1}{x} = L(x) \text{ mit } x = \frac{\mu H}{k T};$$

$\overline{m}$ = mittleres Moment eines Moleküls und

$$L(x) = \frac{x}{3} - \frac{x^3}{45} + \cdots$$

für kleine Werte von x.

Für kleine x-Werte können wir

$$\overline{m} = \frac{\mu^2 H}{3 k T}$$

setzen, was sich auch in die Form

$$\chi_M = \frac{M}{H} = \frac{M_0^2}{3 R T}$$

bringen läßt, wo χ_M die molare Suszeptibilität, M das magnetische Moment pro Grammolekül und M_0 das magnetische Moment bedeuten, wenn alle Molekülachsen einander parallel sind. Also

$$\chi_M T = \frac{M_0^2}{3 R} = C. \tag{1}$$

Dies ist die Langevinsche Formulierung des Curieschen Gesetzes.

Allgemein kann gezeigt werden, daß für kleine Werte von $\frac{\mu H}{k T}$

$$\chi_M T = \frac{M_0^2}{R} \overline{\cos^2 \Theta}, \tag{2}$$

wo Θ der Winkel zwischen der magnetischen Achse eines Moleküls und der Feldrichtung ist. Nach der klassischen Theorie sind alle Richtungen gleich wahrscheinlich und daher $\overline{\cos^2 \Theta} = {}^1/_3$.

Nun fand sich, daß die Langevinsche Formel nicht nur für paramagnetische Gase, sondern auch für verdünnte Lösungen paramagnetischer



Salze und sogar für Kristallpulver gilt. Für die letzteren hat Weiss eine Modifizierung der Curieschen Formel vorgeschlagen:

$$\chi_M = \frac{C}{T - \Delta}.$$

Weiss schrieb das Korrektionsglied Δ dem Vorhandensein eines intermolekularen magnetischen Feldes zu. Die Weisssche Hypothese von dem magnetischen Ursprung dieses Feldes hat sich nicht bestätigt und es gibt daher zurzeit keine befriedigende Erklärung für das Glied Δ. Im Jahre 1911 teilte Weiss mit, daß sich das molekulare magnetische Moment M_0 von Salzen paramagnetischer Elemente sowie von Eisen und Nickel in einem Zustande völliger Sättigung bei 0° abs. oder bei Temperaturen über dem Curiepunkt als ganze Vielfache einer Einheit darstellen lassen, die als Weisssches Magneton $M_W = 1123{,}5$ Gauß.cm bekannt ist, also $M_0 = n_W \cdot M_W$. Der Wert von M_0 wurde aus der Formel $M_0 = \sqrt{3RC}$ hergeleitet.

Kritik der Langevinschen Orientierungshypothese. Die Grundannahme der Langevinschen Theorie ist, daß ein Molekül mit einem magnetischen Moment sich als Ganzes in einem Magnetfeld dreht — dies wäre möglich, wenn die Moleküle starre Körper wie Magnetnadeln wären. Aber wir wissen, daß ein Atom oder ein Molekül aus gewissen positiven Kernen aufgebaut ist, um die eine Zahl von Elektronen sich in geschlossenen Bahnen bewegt, und das Moment des Moleküls ist die Summe der Momente dieser Bahnen. Wenn sie in ein Magnetfeld gebracht werden, werden diese Bahnen Präzessionsbewegungen um die Feldrichtung ausführen und das Molekül wird sich nicht als Ganzes im Magnetfeld drehen wollen. Selbst wenn eine solche Orientierung für die Moleküle eines Gases oder einer Lösung möglich wäre, so entstehen Schwierigkeiten bei dem Versuch, den Gedanken auf den Fall eines paramagnetischen kristallinischen festen Körpers anzuwenden, der dem Curieschen Gesetz $\chi_M(T - \Delta) = C$ gehorcht. Aus der röntgenographischen Analyse der Kristalle wissen wir, daß freie Rotation der Moleküle nicht möglich ist, und wenn wir zur Vermeidung von Schwierigkeiten annehmen wollen, daß es das Atom ist, das rotieren kann, so entstehen neue Schwierigkeiten. Denn nach der theoretischen Ableitung des Curieschen Gesetzes müßte man dann verlangen, daß die Energie der thermischen Rotation dieser Atome den durch den Gleichverteilungssatz gegebenen Betrag hätte. Aber aus unserer Kenntnis der spezifischen Wärmen einatomiger Gase wissen wir, daß eine solche Annahme nicht zutrifft.

Es ist interessant, daß die Langevinsche Annahme von Debye benutzt wurde, um die dielektrische Massensuszeptibilität einer Substanz $\chi_e = \frac{\varepsilon - 1}{4\pi} \cdot \frac{1}{\varrho}$ in der Form $\chi_e = A + \frac{B}{T}$ auszudrücken, wo das zweite Glied von Molekülen mit permanenten elektrischen Dipolen herrührt, die sich in einem elektrischen Felde einstellen können. Es findet sich, daß für feste Dielektrika das zweite Glied fehlt, woraus folgt, daß die Rotation eines elektrischen Dipols in einem festen Dielektrikum nicht möglich ist. Viele Versuche sind unternommen worden, um die optischen und elektrischen Folgen der Hypothese von der Einstellung von Molekülen in einem Magnetfeld zu prüfen, aber alle mit negativem Erfolg [1]).

So ergab sich das Bedürfnis nach einer Ableitung der Curie-Langevinschen Formel, die nicht von der Annahme der Drehung von Molekülen in einem Magnetfeld Gebrauch macht. Der erste Versuch wurde von Lenz [2]) unternommen, der annahm, daß die magnetischen Moleküle eines festen Körpers entweder parallel oder antiparallel zur Feldrichtung umklappen können.

Nach ihm ist $\frac{\overline{m}}{\mu} = \operatorname{tg\,hyp} x$ mit $x = \frac{\mu H}{k T}$ und für kleine x-Werte $\frac{\overline{m}}{\mu} = \frac{\mu H}{k T}$; eine Formulierung des Curieschen Gesetzes, aber nicht in der Langevinschen Form. Diese Formel sowohl wie eine von Ehrenfest vorgeschlagene, wurden von Debye [3]) zur Darstellung der $\frac{\overline{m}}{\mu}$-Werte für $Gd_2(SO_4)_3$ für große x-Werte herangezogen. Beide Formeln können den experimentellen Befund nicht darstellen.

Ein weiterer Fehler der Lenzschen Theorie ist der Mangel an jedem Bilde, wie sich die molekularen Momente der verschiedenen paramagnetischen Ionen als Funktion der Elektronenverteilung in ihnen ändern — dieser Punkt ist sehr wichtig und wird weiter unten betrachtet werden.

In der Quantentheorie der paramagnetischen Erscheinungen wird auch angenommen, daß sich paramagnetische Moleküle in einem Magnetfeld einstellen können, nur daß die magnetischen Achsen eine diskrete

---

[1]) W. Gerlach, Phys. ZS. **26**, 819, 1925; A. Huber, ebenda **27**, 619, 1926; W. Schütz, ZS. f. Phys. **38**, 853, 1926; B. B. Weatherby und A. Wolf, Phys. Rev. **27**, 769, 1926.

[2]) W. Lenz, Phys. ZS. **21**, 613, 1920.

[3]) P. Debye, Handb. d. Radiologie **6**, 715.

Zahl von Lagen zur Feldrichtung haben können; daher richtet sich die Kritik an der Langevinschen Einstellungshypothese mit gleicher Kraft gegen die Quantentheorie der paramagnetischen Erscheinungen in ihrer jetzigen Form.

Quantentheorie der paramagnetischen Erscheinungen. Durch die Entwicklung der Quantentheorie der Serienspektren durch Bohr, Sommerfeld und andere ist eine neue Einheit des magnetischen Moments, nämlich das Bohrsche Magneton μ_1, in die theoretische Physik eingeführt worden, und zwar ist $\mu_1 = \frac{eh}{4\pi mc}$ das magnetische Moment eines Elektrons, das sich auf der ersten Quantenbahn bewegt Das magnetische Moment pro Grammatom eines Elementes, das ein Bohrsches Magneton enthält, wird durch $M_B = N\mu_1 = 5584$ Gauß.cm $= 4{,}97\, M_W$ gegeben.

Der erste erfolgreiche Versuch, die magnetischen Momente paramagnetischer Moleküle als ganze Vielfache des Bohrschen Magnetons darzustellen und dabei die Theorie der räumlichen Quantelung solcher Moleküle zu berücksichtigen, wurde von Pauli[1]) 1920 unternommen. Gehen wir von der allgemeinen Formel $M_0^2 = \frac{CR}{\overline{\cos^2\Theta}}$ aus, so können wir M_0 entweder gleich $n_W M_W$ oder $n_B M_B$ setzen, wo n_B die Zahl der in M_0 enthaltenen Bohrschen Magnetonen bedeutet. Dann haben wir

$$M_0 = n_W M_W = 3\,R\,C$$

nach der Theorie von Langevin und

$$M_0 = n_B M_B = \frac{R\,C}{\overline{\cos^2\Theta}}$$

nach der Quantentheorie, oder

$$n_W = \frac{M_B}{M_W} n_B \sqrt{\overline{\cos^2\Theta}} = 4{,}97\, n_B \sqrt{\overline{\cos^2\Theta}}\,; \tag{3}$$

man kann also die Anzahl Weissscher Magnetonen, die einer gegebenen Zahl Bohrscher Magnetonen entspricht, nach der obigen Formel ausrechnen. Um $\overline{\cos^2\Theta}$ zu berechnen, macht Pauli die einfache Annahme, daß das Molekül eine ganze Zahl Bohrscher Magnetonen enthält, und daß die Komponente des magnetischen Momentes des Moleküls in Richtung des Magnetfeldes ebenfalls ein ganzes Vielfaches des Bohrschen

---

[1]) W. Pauli, Phys. ZS. **21**, 615, 1920.

Magnetons ist. Ferner läßt er den Zustand aus, in dem die magnetische Achse senkrecht zur Feldrichtung steht. Dann ergibt sich

$$\sqrt{3\overline{\cos^2\Theta}} = \sqrt{\frac{(n_B+1)(2n_B+1)}{2n_B^2}}$$

und

$$n_W = 4{,}97\sqrt{(n_B+1)(n_B+{}^1/_2)}. \tag{4}$$

Andererseits nimmt Sommerfeld[1]) die Zahl der Orientierungsmöglichkeiten eines Atoms mit der inneren Quantenzahl j in einem äußeren Felde zu $2j+1$ an und das magnetische Moment zu $\mu = jg$, wo g der Landésche Faktor des anomalen Zeemaneffekts ist. Diese Formel liegt anderen Berechnungsmöglichkeiten von μ zugrunde, die wir weiter unten beschreiben werden. Sommerfeld berechnet den Wert von $\overline{\cos^2\Theta}$ für verschiedene j-Werte und findet, daß $\overline{\cos^2\Theta} = \sqrt{\frac{j+1}{j}}$ ist und daher

$$n_W = 4{,}97\,g\sqrt{j(j+1)}. \tag{5}$$

Ferner macht er die spezielle Annahme, daß sich das paramagnetische Ion im s-Zustand befindet, was dem Werte $g = 2$ entspricht; setzen wir dann $\mu = n_B\mu_1$, so erhalten wir die Beziehung $n_B = 2j$. Setzen wir den Wert für j in die obige Formel ein, so finden wir

$$n_W = 4{,}97\sqrt{n_B(n_B+2)}. \tag{6}$$

Bei der optischen Prüfung stellt sich aber, wie wir weiter unten sehen werden, heraus, daß die Sommerfeldsche Annahme, daß sich das Ion im s-Zustande befindet, nicht haltbar ist.

Gerlach, Epstein und Sommerfeld[1]) haben versucht, die magnetischen Momente der Ionen der Eisengruppe in Bohrschen Magnetonen auszudrücken. Es findet sich, daß wenn man die Momente dieser Ionen in Weissschen Magnetonen[2]) ausdrückt, sich eine Häufung um Zahlen ergibt, die ganzen Vielfachen des Bohrschen Magnetons entsprechen. Hieraus ergibt sich, daß es seine gute Berechtigung hat, wenn man annimmt, daß das magnetische Moment dieser Ionen ein Vielfaches des Bohrschen Magnetons ist.

Der Stern-Gerlachsche Versuch, der zeigt, daß sich ein Strahl verdampfter Silberatome nach Durchlaufen eines inhomogenen Magnetfeldes auf einer Glasplatte in zwei getrennten Streifen niederschlägt, wird als der direkteste Beweis der räumlichen Quantelung angesehen.

[1]) A. Sommerfeld, ZS. f. Phys. **19**, 221, 1923.
[2]) Vgl. A. Sommerfeld, Atombau, 4. Aufl., S. 639, 642.

Ferner fand sich, daß das magnetische Moment eines Silberatoms innerhalb einer Fehlergrenze von 5 % gleich einem Bohrschen Magneton ist. Interessant ist die Beobachtung, daß die größte beobachtete Zahl getrennter Streifen, die sich von den Atomen irgend eines Elementes niederschlagen, drei beträgt, und zwar beim Nickel. Dies steht im Widerspruch zu der Zahl, die sich aus den spektroskopischen μ-Bestimmungen erwarten läßt.

Die spektroskopische Methode der μ-Bestimmung. Sommerfeld zeigte als erster, daß es mit Hilfe der Formel $\mu = jg$ möglich ist, das magnetische Moment der Atome verschiedener Elemente allein aus spektroskopischen Daten zu berechnen. Aus der Analyse der Spektralterme lassen sich unter Benutzung des anomalen Zeemaneffekts die Werte für j und g für den Term bestimmen, der dem unangeregten Zustand des Atoms entspricht, und daraus läßt sich $\mu = jg$ für das unangeregte Atom berechnen. Wir berechnen die Werte von μ und j der drei Elemente Fe, Co und Ni aus spektroskopischen Daten[1]) und vergleichen die aus ihnen zu erwartenden Zahlen mit denen, die das Gerlachsche Experiment liefert.

Element	Fundamentalterm	j berechnet	Zahl der Streifen		μ	
			erwartet	gefunden	erwartet	gefunden
Fe	^5D	4	9	1	6	0
Co	^4F	9/2	10	—	6	—
Ni	^3F	4	9	3	5	2

Die beobachteten und berechneten Werte für μ und für die Anzahl der Streifen, die sich beim Stern-Gerlachschen Versuch niederschlagen, sind also völlig verschieden.

Die Hundsche[1]) Methode zur Berechnung des magnetischen Moments von Ionen. Hund hat eine sehr interessante Methode zur theoretischen Berechnung der verschiedenen spektroskopischen Terme gegeben, die der Elektronenverteilung in einer oder mehreren unvollständigen Schalen entsprechen. Im folgenden geben wir eine Zusammenfassung dieser Theorie in der Sommerfeldschen[2]) Bezeichnungsweise. Der Zustand jedes Elektrons in einer gegebenen Bahn wird durch zwei Quantenzahlen s und l charakterisiert. s kann die Werte $\pm \frac{1}{2}$ annehmen und die Bedeutung dieser Zahl ist bis vor kurzem eines der Geheimnisse der

[1]) F. Hund, ZS. f. Phys. **33**, 361, 1925.
[2]) A. Sommerfeld und O. Laporte, ebenda **40**, 333, 1926.

Atomstruktur gewesen. Goudsmit und Uhlenbeck haben unsere Anschauungen weitgehend dadurch geklärt, daß sie diese Zahl mit dem Vorhandensein eines Kreiselmomentes im Elektron vom Werte $\frac{1}{2}\frac{h}{2\pi}$ und eines magnetischen Moment gleich einem Bohrschen Magneton identifiziert haben. Das Verhältnis des magnetischen zum mechanischen Moment eines solchen Elektrons ist gleich e/mc, d. h. gleich der Hälfte des Wertes, den man für die Bahnbewegung des Elektrons bekommt. Sind mehrere Valenzelektronen vorhanden, so setzen wir $\bar{s} = |\Sigma s_i| = |\Sigma \pm \frac{1}{2}|$. Aus s bestimmt sich die Vielfachheit $r = 2s + 1$ des Terms. Die andere das Elektron charakterisierende Zahl ist $l = k - 1$, wo k die azimutale Quantenzahl der Elektronenbahn ist. Sind mehrere Valenzelektronen vorhanden, so wird außerdem jedes von ihnen noch durch die magnetische Quantenzahl m_l bestimmt, wo $l \geqq m_l \geqq -l$, und diese setzen sich zu der Gruppenquantenzahl $\bar{l} = \Sigma m_l$ zusammen. Die innere Quantenzahl $\bar{j}$ ist aus $\bar{s}$ und $\bar{l}$ so zusammengesetzt, daß $\bar{l} + \bar{s} \geqq \bar{j} \geqq |\bar{l} - \bar{s}|$. Hund nimmt ferner an, daß von allen auf diese Art konstruierten Termen der Grundterm dadurch ausgezeichnet ist, daß er 1. die höchste Vielfachheit besitzt und 2. für regelrechte Terme den kleinsten Wert für $\bar{j} = |\bar{l} - \bar{s}|$ und für verkehrte Terme den höchsten Wert für $\bar{j} = \bar{l} + \bar{s}$ aufweist. Z. B. ist für z Elektronen in einem Niveau der höchste Wert für $\bar{s}$ gleich $z/2$; die entsprechende Multiplizität ist $r = z + 1$; ist $z \leqq 2l + 1$, so ist

$$\bar{l} = z\left(l - \frac{z-1}{2}\right)$$

und

$$\bar{j} = |\bar{l} - \bar{s}| = z\left|l - \frac{z}{2}\right|. \tag{7}$$

Für $z > 2l + 1$ ist $\bar{j} = \bar{l} + s$ und wir müssen nach Pauli z in den Formeln für $\bar{l}$ und $\bar{s}$ durch $z' = 2(2l + 1) - z$ ersetzen, so daß

$$\bar{j} = (\bar{l} + \bar{s}) = z'\left(l - \frac{z'}{2} + 1\right). \tag{8}$$

Auf Grund der Hundschen Theorie sind sehr viele Spektralterme theoretisch berechnet und experimentell geprüft worden. Hund selbst hat seine Ergebnisse benutzt, um die Magnetonenzahl zu berechnen, die verschiedenen Elektronenzahlen in den unvollständigen Schalen der Ionen von Sc bis Ni entsprechen, wobei er die Formel

$$g = 1 + \frac{1}{2}\frac{\bar{j}(\bar{j}+1) + \bar{s}(\bar{s}+1) - \bar{l}(\bar{l}+1)}{\bar{j}(\bar{j}+1)} \tag{9}$$

benutzte. Die entsprechende Zahl Weissscher Magnetonen dieser Ionen wird dann nach der Beziehung $n_W = 4{,}97\, n_B \sqrt{\frac{j+1}{j}}$ berechnet. Auf diese Weise hat Hund[1]) die Zahl Weissscher Magnetonen berechnet, die die dreiwertigen Ionen der Gruppe der seltenen Erden enthalten und findet eine bemerkenswerte Übereinstimmung zwischen den errechneten und experimentell bestimmten Werten. Wendet man aber die Methode auf die zwei- und dreiwertigen Ionen der Eisengruppe an, so stimmen die beiden Werte absolut nicht überein.

Sommerfeld und Laporte[2]) haben gezeigt, daß in dieser Elementengruppe die zu einem Grundterm gehörenden Unterniveaus Energien besitzen, die sich um Beträge von der Größenordnung 0,01 Volt unterscheiden. Darum müssen wir bei der Berechnung von μ nach ihnen nicht nur den Beitrag des Unterniveaus mit der kleinsten Energie in Betracht ziehen, sondern auch den Beitrag anderer zu demselben Term gehörender Unterniveaus. Für ihren so berechneten Ausdruck für n_W betrachten sie die beiden Grenzfälle 1. $T = 0$, der der Hundschen Formel entspricht, und 2. $T = \infty$. Es findet sich, daß obgleich die Übereinstimmung der Experimente mit der zweiten Formel besser ist, sie doch noch nicht befriedigt.

Ich habe[3]) versucht, mit Hilfe einer empirischen Gleichung die Magnetonenzahl dieser Ionen als Funktion einer angenommenen Elektronenverteilung auf die Stonerschen Unterniveaus M_{32} und M_{33} darzustellen; aber die Formel beruht auf keinerlei theoretischer Überlegung.

Magnetomechanische Anomalie. Wird ein Stab aus ferromagnetischem Material, wie Fe, Ni, Co usw., vertikal in ein Solenoid gehängt, durch das ein Magnetisierungsstrom fließt, und wird die Richtung des Stromes gewendet, so findet man, daß der Stab plötzlich eine Drehung um seine vertikale Achse erfährt. Nach der Theorie ist das Verhältnis des magnetischen zum mechanischen Moment des Stabes

$$\frac{M}{I} = \frac{O}{H} = \frac{e}{2\,mc}\,g,$$

wo O die Drehgeschwindigkeit des Stabes um die vertikale Achse und H die magnetische Feldstärke bedeuten.

---

[1]) F. Hund, ZS. f. Phys. **33**, 361, 1925.
[2]) A. Sommerfeld und O. Laporte, ebenda **40**, 333, 1926.
[3]) D. M. Bose, ZS. f. Phys. **35**, 213, 1925.

Nach dieser Formel sollte sich der Wert für M/I in verschiedenen Substanzen wie der Wert für g verhalten. Die Versuche von Arvidson, Beck, Chattock und Bates über ferromagnetische Substanzen haben für alle den Wert $g = 2$ innerhalb der Versuchsfehler ergeben.

Wir sehen also, daß jede umfassende Theorie der paramagnetischen Erscheinungen den folgenden Bedingungen genügen muß:

1. Sie muß das Langevin-Curiesche Gesetz in der durch die Quantentheorie modifizierten Form ableiten, ohne die Drehung paramagnetischer Moleküle in einem Magnetfeld vorauszusetzen.

2. Sie muß eine Formel liefern, die die Magnetonenzahl der paramagnetischen Ionen als Funktion der Elektronenzahl in einer unvollständigen Schale (d. h. der M_3-Schale in der Eisengruppe) in befriedigender Weise wiedergibt.

3. Sie muß die Stern-Gerlachschen Resultate mit ferromagnetischen Elementen erklären können.

4. Sie muß eine Erklärung für die magneto-mechanische Anomalie, die bei Versuchen mit ferromagnetischen Substanzen beobachtet wurde, liefern.

Eine neu vorgeschlagene Theorie der paramagnetischen Erscheinungen. Es wurde gezeigt, daß in der Theorie der Atomstruktur, die zur theoretischen Ableitung der zu irgend einer Elektronenverteilung in einer Schale gehörenden Spektralterme entwickelt worden ist, vorausgesetzt wird, daß ein Elektron zwei Arten von Drehimpulsen besitzen kann, 1. den der Rotation des Elektrons um seine eigene Achse entsprechenden, der durch die Quantenzahl s charakterisiert wird, und 2. den der Bahnbewegung entsprechenden, durch $l = k - 1$ charakterisiert. In der vorliegenden Arbeit soll gezeigt werden, daß sich die paramagnetischen Erscheinungen der Eisengruppe durch die Annahme $\bar{l} = 0$ erklären lassen, d. h. für die magnetischen Effekte kommt nur das Kreiselmoment der Elektronen in Betracht.

I. Ableitung des Curie-Langevinschen Gesetzes. Wir nehmen an, daß in der unvollständigen M-Schale der Eisengruppe z Elektronen vorhanden sind, von denen jedes ein magnetisches Moment $\mu_1 = \frac{e h}{4 \pi m c}$ besitzt, das von der Drehung um die eigene Achse stammt.

Ferner wollen wir annehmen, daß diese Elektronen in einem äußeren magnetischen Felde ihre Rotationsachsen parallel oder antiparallel zur

Feldrichtung einstellen können. Wir wollen zwei Fälle getrennt betrachten, 1. wenn $z \leqq 2l+1$ und 2. $z \geqq 2l+1$ mit $l = k-1$.

1. $z \leqq 2l+1$. Ist μ das magnetische Moment eines Ions, so verhalten sich die Zahlen der in die beiden Richtungen eingestellten Ionen wie $Ce^{\frac{\mu H}{kT}}$ und $Ce^{-\frac{\mu H}{kT}}$ und ihre relativen Beiträge zum gesamten magnetischen Moment wie $+\mu Ce^{+\frac{\mu H}{kT}}$ und $-\mu Ce^{-\frac{\mu H}{kT}}$. Haben alle Rotationsachsen dieselbe Richtung, so hat das Ion sein maximales magnetisches Moment $\mu = z\mu_1$ erreicht. Die folgende Tabelle bringt die möglichen Anordnungen der Drehungsachsen von z Elektronen eines Ions im Magnetfeld mit den resultierenden Momenten:

Anzahl der parallel zum Felde gerichteten	z	$z-1$	$z-2$	......	2	1	0
Anzahl der antiparallel zum Felde gerichteten	0	1	2	......	$z-2$	$z-1$	z
Gesamtmoment des Ions	$z\mu_1$	$(z-2)\mu_1$	$(z-4)\mu_1$	......	$-(z-4)\mu_1$	$-(z-2)\mu_1$	$-z\mu_1$

Dann gilt, wenn $\bar{m}$ das mittlere Moment eines Ions ist,

$$\bar{m} = \frac{z\mu_1 e^{\frac{z\mu_1 H}{kT}} + (z-2)\mu_1 e^{\frac{(z-2)\mu_1 H}{kT}} + \cdots - (z-2)\mu_1 e^{-\frac{(z-2)\mu_1 H}{kT}} - z\mu_1 e^{-\frac{z\mu_1 H}{kT}}}{e^{\frac{z\mu_1 H}{kT}} + e^{\frac{(z-2)\mu_1 H}{kT}} + \cdots + e^{-\frac{(z-2)\mu_1 H}{kT}} + e^{-\frac{z\mu_1 H}{kT}}}$$

und durch $\mu = z\mu_1$ dividiert:

$$\frac{\bar{m}}{\mu} = \frac{\frac{z}{z} e^{\frac{z}{z}\frac{\mu H}{kT}} + \frac{z-2}{z} e^{\frac{z-2}{z}\frac{\mu H}{kT}} + \cdots - \frac{z-2}{z} e^{-\frac{z-2}{z}\frac{\mu H}{kT}} - \frac{z}{z} e^{-\frac{z\mu H}{zkT}}}{e^{\frac{z}{z}\frac{\mu H}{kT}} + e^{\frac{z-2}{z}\frac{\mu H}{kT}} + \cdots + e^{-\frac{z-2}{z}\frac{\mu H}{kT}} + e^{-\frac{z}{z}\frac{\mu H}{kT}}}.$$

Für kleine Werte von $\frac{\mu H}{kT}$ gibt das

$$\frac{\bar{m}}{\mu} = \frac{\mu H}{kT} \frac{2}{z^2} \frac{1}{z+1} \sum_{k=0}^{z/2} (z-2k)^2 \quad \text{für} \quad z = 2n \tag{9 A}$$

und

$$\frac{\bar{m}}{\mu} = \frac{\mu H}{kT} \frac{2}{z^2} \frac{1}{z+1} \sum_{k=0}^{\frac{z-1}{2}} (z-2k)^2 \quad \text{für} \quad z = 2n+1. \tag{9 B}$$

Für beide Fälle läßt sich zeigen, daß

$$\frac{\overline{m}}{\mu} = \frac{\mu H}{kT} \frac{1}{3} \frac{z+2}{z}$$

oder

$$\frac{M}{H} = \frac{M_0^2}{3RT} \frac{z+2}{z} \tag{10}$$

ist.

2. $z \geqq 2l + 1$. Wir wissen, daß für $z = 2(2l+1)$ das resultierende magnetische Moment der Schale Null ist, und darum ist das höchste magnetische Moment, das ein Ion für $z > 2l + 1$ haben kann, nach der Paulischen Regel $\mu = z'\mu_1$, wo $z' = 2(2l+1) - z$. Das heißt nach der hier vertretenen Ansicht, daß von den $2(2l+1)$ Elektronen, die eine Schale aufnehmen kann, nicht mehr als $(2l+1)$ ihre Rotationsachsen gleichrichten können.

Wir haben hier

$$\frac{\overline{m}}{\mu} = \frac{\mu H}{3kT} \frac{z'+2}{z'}$$

oder

$$\frac{M}{H} = \frac{M_0^2}{3RT} \frac{z'+2}{z}. \tag{11}$$

Das höchste magnetische Moment, das ein Ion überhaupt haben kann, ist $\mu = z\mu_1$ oder $z'\mu_1$, je nachdem, ob $z \leqq 2l + 1$ oder $z \geqq 2l + 1$ ist. Identifizieren wir dies mit $n_B \mu_1$, der Zahl der im Ion experimentell gefundenen Bohrschen Magnetonen, so haben wir

$$\chi_M T = \frac{M_0^2}{3RT} \frac{n_B + 2}{n_B};$$

und ist n_W die entsprechende Zahl Weissscher Magnetonen, so gilt

$$n_W = 4{,}97 \sqrt{n_B (n_B + 2)}.$$

Dies ist die Sommerfeldsche Formel (6) zur Berechnung der Zahl der Weissschen Magnetonen in einem Ion mit n_B-Bohrschen Magnetonen, wenn sich das Ion im S-Zustand befindet. Der wesentliche Unterschied zwischen der Quantentheorie von Sommerfeld und der hier vertretenen Ansicht ist der folgende: Nach Sommerfeld ist das magnetische Moment eines Atoms oder Ions eine unveränderliche Größe $\mu = n_B \mu_1$, und in einem Magnetfeld kann sich das Atom als Ganzes in gewisse diskrete Richtungen zum Felde einstellen, die durch die Bedingung gegeben sind, daß die dem Felde parallele Komponente des Momentes ein ganzes Vielfaches der Bohrschen Einheit betragen muß. Nach der hier vertretenen

Ansicht ist das magnetische Moment des Atoms oder Ions keine unveränderliche Größe und es gibt keine Einstellung im Magnetfeld. Das Moment setzt sich aus der algebraischen Summe der Rotationsmomente der in einer unvollständigen Schale befindlichen Elektronen zusammen, von denen einige parallel, die übrigen antiparallel zur Feldrichtung liegen. Der Zustand, in dem alle Rotationsachsen dem Magnetfeld parallel sind, ist für jede gegebene Temperatur der wahrscheinlichste und entspricht der geringsten magnetischen Energie. Für $H = \infty$ oder $T = 0$ befinden sich alle Atome oder Ionen in diesem Zustande.

II. Berechnung der Zahl der in einem Ion enthaltenen Bohrschen Magnetonen als Funktion der Elektronenzahl in der M-Schale. Hund[1]) hat die Werte für $\bar{j}$ und g unter der Annahme berechnet, daß sowohl das Kreiselmoment wie auch der Drehimpuls der Bahnbewegung wirksam sind.

Nach unserer Ansicht kommt nur das Kreiselmoment in Betracht; wir können unsere Gleichungen für $\bar{j}$ und g aus denen von Hund ableiten, indem wir in den Gleichungen (7) und (8) $\bar{l} = 0$ setzen, woraus folgt, daß

$$\bar{j} = \bar{s} = \frac{z}{2} \quad \text{für} \quad z \leqq 2l + 1,$$

$$\bar{j} = \bar{s} = \frac{z'}{2} \quad \text{für} \quad z \geqq 2l + 1 \quad \text{mit} \quad z' = 2(2l + 1) - z.$$

Setzen wir diese Werte für $\bar{j}$ in (9) ein, so sehen wir, daß

$$g = 2, \tag{12}$$

und darum

$$\mu = \bar{j} \cdot g = z \text{ oder } z',$$

e nachdem, ob $z \leqq 2l + 1$ oder $z \geqq 2l + 1$ ist.

Die entsprechende Zahl der in diesen Ionen enthaltenen Weissschen Magnetonen wird durch die Formel

$$n_W = 4{,}97\, gj \sqrt{\frac{j+1}{j}}$$

bestimmt. Für den vorliegenden Fall $j = z/2$, $g = 2$ ist daher

$$\left.\begin{aligned} n_W &= 4{,}97 \sqrt{z(z+2)} \\ \text{oder} \quad n_W &= 4{,}97 \sqrt{z'(z'+2)}. \end{aligned}\right\} \tag{13}$$

[1]) F. Hund, ZS. f. Phys. **33**, 855, 1925.

Vergleich mit dem experimentellen Befund. In Fig. 1 haben wir nach Formel (13) die Zahl der Weissschen Magnetonen aufgetragen, die verschiedenen Besetzungen der M-Schale entsprechen. Auf derselben Kurve finden sich die experimentell gefundenen Zahlen Weissscher Magnetonen, die 1. in verschiedenen einfachen Salzen paramagnetischer Elemente und 2. in den vierfachen Komplexverbindungen der Elemente Fe, Co und Ni vorhanden sind. Diese letzteren Werte stammen von Messungen, die kürzlich H. G. Bhar mit Verbindungen, die P. Ray herstellte, in diesem Institut ausgeführt hat. Sie werden später ausführlich veröffentlicht werden. Man sieht, daß auf dem ersten Teil der Kurve,

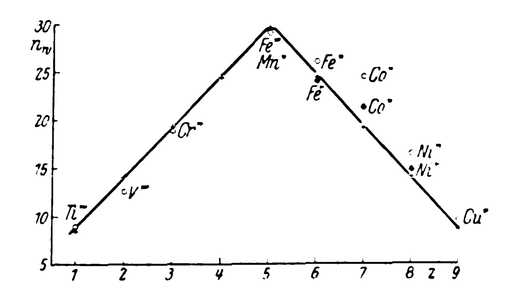


Fig. 1. Zahl der Weissschen Magnetonen.

+ theoretisch berechnet,
○ für einfache Salze experimentell gefunden,
⊕ für vierfache Komplexverbindungen experimentell gefunden.

d. h. für Elemente mit regulären Spektren, die theoretischen und experimentellen Werte gut übereinstimmen, daß aber ein beträchtlicher Unterschied zwischen den für Fe^{++}, Co^{++} und Ni^{++} berechneten Werten und den für die einfachen Salze dieser Elemente experimentell gefundenen besteht. Dagegen zeigen die Werte aus den Messungen an den vierfachen Komplexverbindungen dieser Elemente viel bessere Übereinstimmung. Diese Elemente sind dadurch gekennzeichnet, daß ihre Spektren vom verkehrten Typ sind, in dem der Paulische Reziprozitätssatz zur Berechnung der effektiven zum magnetischen Moment des Ions beitragenden Elektronenzahl benutzt wird. Bei ihnen stellen sich nur $z' = 2(2l + 1) - z$ Elektronen von den z vorhandenen in die Richtung des magnetischen Feldes ein, während der Rest $z - z' = 2[z - (2l + 1)]$ dazu nicht imstande ist. Es kann sein, daß die hier besprochene Abweichung für die zweiwertigen Ionen des Fe, Co und Ni daher rührt, daß sich diese $z - z'$ Elektronen gegenseitig paarweise nicht völlig neutralisieren und daher etwas zum magnetischen Moment beitragen. Dieser Punkt wird

später im Zusammenhang mit den Magnetonenzahlen in Komplexverbindungen besprochen werden.

Komplexverbindungen. In einer früheren Arbeit[1]) wurde gezeigt, daß die in irgend einer Komplexverbindung enthaltene Zahl Bohrscher Magnetonen einfach aus der Kenntnis der effektiven Atomnummer n' des Zentralatoms entnommen werden kann. Diese von Sidgwick definierte Zahl gibt die Zahl der Elektronen in dem Zentralatom plus der Zahl Elektronen, deren Bahnen das Zentralatom mit den Atomen oder Molekülen teilt, die sich im koordinativen Verband befinden. In der zitierten Arbeit habe ich zur Bestimmung von n' die Formel

$$n' = A - P + 2C$$

gegeben, wo A die Ordnungszahl des Elementes, P seine Hauptvalenzzahl in der Koordinationsverbindung und C die Zahl der koordinativen Bindungen bezeichnen.

Dann wird in der Arbeit gezeigt, daß die Zahl der in der Komplexverbindung enthaltenen Bohrschen Magnetonen

$$n_B = n - n'$$

ist, wo n die Ordnungszahl des Edelgases bedeutet, das die Gruppe der paramagnetischen Elemente beendet und für die Eisengruppe gleich 36 ist.

Nehmen wir also die vierfachen Verbindungen, so können wir annehmen, daß das Zentralatom ebenso viele Elektronen in der M_3-Schale hat, wie das entsprechende einfache Ion plus acht gemeinsamen Elektronen auf dem N_1- und N_2-Niveau, d. h. im Falle des zweiwertigen Fe^{++}-Ions haben wir die folgende Elektronenverteilung:

	M_3	N_1	N_2
Einfaches Salz	6	—	—
Vierfache Verbindung . . .	6	2	6

Die acht Elektronen haben das resultierende Moment Null, und wir können daher erwarten, daß die vierfache Verbindung dieselbe Magnetonenzahl hat, wie das einfache Salz mit derselben Wertigkeit. Die folgende Tabelle gibt die Magnetonenzahlen der vierfachen Verbindungen des zweiwertigen Fe, Co und Ni, die von P. Ray und H. G. Bhar hergestellt und untersucht wurden; die Zahlen werden hier mit ihrer Erlaubnis publiziert:

[1]) D. M. Bose, ZS. f. Phys. **35**, 219, 1925.

Verbindung	n_W beobachtet		n_W berechnet
	Einfache Verbindung	Vierfache Komplexverbindung	
$[Fe(N_2H_4)_2]Cl_2$	26—27	24,1	24,4
$[Co(N_2H_4)_2]SO_3 + H_2O$	25	21,3	19,2
$[Ni(N_2H_4)_2]Cl_2$		14,86	
$[Ni(N_2H_4)_2]SO_3$	16—17	14,96	14,1
$[Ni(N_2H_4)_2](NO_2)_2$		14,76	

Man sieht, daß in jedem Falle die Magnetonenzahl der vierfachen Koordinationsverbindung viel besser mit dem theoretischen Wert übereinstimmt als die der entsprechenden einfachen Salze. Es scheint so, als ob bei den Ionen mit verkehrten Spektren die acht Elektronen im N_1- und N_2-Niveau auf die Ausrichtung der Elektronen in der unvollständigen M_3-Schale einen stabilisierenden Einfluß haben.

Sechsfache Verbindungen. In diesen Verbindungen hat das Zentralatom außer den Elektronen im einfachen Ion noch zwölf gemeinsame Elektronen, von denen acht das N_1- und N_2-Niveau besetzen, und die übrigen vier in die unvollständige M_3-Schale gesetzt werden müssen.

Es folgen Beispiele für solche Verteilungen:

Ion	Zahl der Elektronen				Zahl der Magnetonen		
	M_3	N_1	N_2	O_{11} O_{21}	n_B	n_W	n_W beob.
Cr^{+++} einfach . . .	3	—	—	—	3	—	—
„ komplex . . .	7	2	6	—	3	19,2	18,9
Fe^{+++} einfach . . .	5	—	—	—	5	—	—
„ komplex . . .	9	2	6	—	1	8,6	10
Fe^{++} einfach . . .	6	—	—	—	4	—	—
„ komplex . . .	10	2	6	—	0	0	0
Ni^{++} einfach . . .	8	—	—	—	2	—	—
„ komplex . . .	8	2	6	4	2	14,1	13,9

In jedem Falle läßt sich die Zahl der in einer Komplexverbindung enthaltenen Magnetonen aus der Paulischen Regel für äquivalente Bahnen berechnen: $\mu = z' = 2(2l+1) - z = 10 - z$, wo z die Zahl der Elektronen in der M_3-Schale ist. Der Fall der sechsfachen Nickelverbindungen weist gewisse Eigentümlichkeiten auf. Da ist nämlich für vier Extraelektronen in der M_3-Schale kein Platz, und wir nehmen daher an, daß sie sich auf den O_{11}- und O_{21}-Bahnen befinden.

Die Versuche von Stern und Gerlach[1]). Wir haben es hier mit den magnetischen Momenten paramagnetischer Atome zu tun, die man aus den entsprechenden zweiwertigen Ionen erhält, wenn man dem N_1-Niveau zwei Elektronen hinzufügt. Wir wollen die Magnetonenzahl dieser Elemente durch die Annahme erklären, daß vom Eisen aufwärts sechs Elektronen der M_3-Schale mit zwei in der N_1-Schale ein Oktett vom magnetischen Moment Null bilden. Wir haben gesehen, daß die sechs Elektronen allein im M_3-Niveau keine momentlose Konfiguration bilden, sondern daß das Hinzutreten von zwei Elektronen im N_1-Niveau notwendig ist, um Fe-Atome mit dem magnetischen Moment Null hervorzubringen. Dies mag der Grund für die Stonersche Unterteilung der M_3-Schale in die beiden Unterniveaus M_{32} und M_{33} sein, mit sechs bzw. vier Elektronen. Es ist bekannt, daß sich das Vorhandensein dieser Unterniveaus aus optischen Daten nicht ableiten läßt. Wir geben ein Schema der Elektronenverteilung für die drei ferromagnetischen Atome:

Atom	Zahl der Elektronen			Zahl der Bohrschen Magnetonen	
	M_3		N_1	berechnet	beobachtet
Fe		6	2	0	0
Co	1	6	2	1	—
Ni.	2	6	2	2	2

Für das Nickel interessiert dieses Schema im Zusammenhang mit den Gerlachschen Versuchsergebnissen. Er bekam drei Streifen, einen unabgelenkten und zwei um den gleichen Betrag nach beiden Seiten abgelenkte. Aus der Größe der Ablenkung wurde geschlossen, daß das Nickelatom zwei Bohrsche Magnetonen enthält. Nach unserem Schema muß das magnetische Moment den beiden Kreiselelektronen zugeschrieben werden, die sich im Felde richten können, wobei die folgenden Konfigurationen möglich sind:

H	1.	2.	3.
$\uparrow$	$\uparrow\uparrow$	$\uparrow\downarrow$	$\downarrow\downarrow$
	2μ	0	-2μ

Der unabgelenkte Streifen stammt von Atomen, in denen die beiden Kreiselachsen entgegengesetzt gerichtet sind, und nicht davon,

[1]) W. Gerlach, Ann. d. Phys. **76**, 163, 1925.

daß die magnetische Achse des Nickelatoms senkrecht zur Feldrichtung steht.

Magneto-mechanische Anomalie. Die allgemeine Formel für das Verhältnis des magnetischen zum mechanischen Impulsmoment für einen Stab, mit dem der Versuch unternommen wird, ist $\frac{M}{I} = \frac{e}{2mc} g$. Bisher sind alle Versuche mit ferromagnetischen Substanzen unternommen worden, für die nach (12) $g = 2$ ist und darum $\frac{M}{I} = \frac{e}{mc}$ wird, in Übereinstimmung mit den experimentellen Ergebnissen.

Nach Hund[1]) müssen bei der Berechnung des magnetischen Moments $\mu = jg$ für die verschiedenen Ionen der Gruppe der seltenen Erden sowohl das Kreiselmoment wie auch der Bahnimpuls für die Elektronen berücksichtigt werden. Es wäre interessant, nachzusehen, ob gyromagnetische Versuche mit paramagnetischen Verbindungen der seltenen Erden einen g-Wert liefern, der von dem für die ferromagnetischen Elemente gefundenen verschieden ist.

Schluß. Es ist gezeigt worden, daß sich die magnetischen Eigenschaften der Eisengruppe weitgehend auf Grund der einfachen Annahme erklären lassen, daß nur das Kreiselmoment des Elektrons zum magnetischen Moment beiträgt, und daß das Atom oder Ion als Ganzes sich nicht im Magnetfeld richtet. Andererseits hat Hund die experimentell gefundenen Zahlen Weissscher Magnetonen in den Ionen der Gruppe der seltenen Erden sehr erfolgreich dadurch erklärt, daß sowohl das Kreiselmoment wie der Drehimpuls der Elektronenbahn wirksam sind, und daß diese Ionen sich in quantenmäßig bestimmte Richtungen in einem magnetischen Felde einstellen können.

Hier entsteht die Frage nach dem Verhalten der Ionen in der anderen Übergangsgruppe der Elemente. In unserem Laboratorium sind von P. Ray und H. G. Bhar vorläufige Messungen an den dreiwertigen Salzen, einfachen sowohl wie komplexen, des Mo (42) gemacht worden. Dies Element gehört zur zweiten Übergangsgruppe und entspricht dem Chrom (24) in der ersten langen Periode.

Es fand sich, daß $K_3MoCl_6 + 2H_2O$, das ein Doppelsalz ist, 18,1 und die sechsfache Komplexverbindung $[Mo(SCN)_6](NH_4)_3 + 4H_2O$ 18,4 Weisssche Magnetonen enthält. Die nächste ganze Zahl Bohr-

[1]) F. Hund, ZS. f. Phys. **33**, 855, 1925.

scher Magnetonen ist 3, was 19,2 Weissschen Magnetonen entspricht. Es folgt die Elektronenverteilung für das Mo^{+++}:

Mo^{+++}	N_3	O_1	O_2
Einfach. .	3	—	—
Komplex .	7	2	6

Hier läßt sich die Magnetonenzahl nach der Formel berechnen, die wir für die Ionen der ersten Übergangsgruppe benutzt haben, woraus folgt, daß auch hier in erster Linie das Kreiselmoment des Elektrons für das magnetische Moment verantwortlich ist.

Calcutta, University College of Science.

Über die Umladung von Kanalstrahlen und den Einfluß von nahen Metallwänden hierauf.

Von **J. Koenigsberger** in Freiburg i. B.

(Eingegangen am 28. Mai 1927.)

Die Umladungsmessungen an einem Kanalstrahl, der streifend zwischen nahen Metallwänden verläuft, ergeben infolge der Wirkung der Metallwand, die quantitativ festgestellt wurde, zu kleine Weglängen des positiven und neutralen Wasserstoffatomstrahls. Deshalb sind die von Herrn W. Wien und von Herrn E. Rüchardt in engen Kondensatoren gemessenen Weglängen kleiner als die von Herrn A. Rüttenauer auf freier Luftstrecke. Es wird weiter erklärt, warum bei den Versuchen von Rüttenauer und von Rüchardt die Weglängen scheinbar den Drucken nicht proportional sind. Die Werte von A. Rüttenauer für die Weglängen von H_1 in H_2, H und H_2 in O_2, O in O_2, Hg in H_2 werden mit Hilfe der verbesserten Korrektionsformel Rüchardts und mit angenäherter Berücksichtigung der Streuung umgerechnet.

§ 1. Die Umladung von Kanalstrahlen haben W. Wien, J. Kutschewski und d. V., A. Rüttenauer, E. Rüchardt untersucht. Die Ergebnisse der einzelnen Autoren stimmen in mehreren Punkten nicht überein. — Auf Grund von Versuchen und Berechnungen soll auf diese Frage eingegangen werden, auch deshalb, weil in den beiden neuen Handbüchern der Physik, in dem einen Band XXIV, Kapitel 12: Durchgang von Kanalstrahlen, Abschnitt 1 bis 3, von E. Rüchardt, Berlin, J. Springer, 1927, und in dem anderen Handbuch Band XIV, Abschnitt Kanalstrahlen, von W. Wien, Leipzig 1927, die Darstellung einseitig ist.

Herr E. Rüchardt[1]) hat gegen die Messungen von A. Rüttenauer[2]) eingewandt, daß starke magnetische und elektrische Streufelder die Ergebnisse gefälscht haben. E. Rüchardt hat dabei übersehen, daß auf der Zeichnung der Versuchsanordnung von Rüttenauer zu beiden Seiten des elektrischen Feldes EF_2 Blenden aus geerdetem Metall angegeben sind, die das Kondensatorfeld begrenzen. Diese Blenden saßen auch näher am Kondensator, als das auf der kleinen Zeichnung[2]) (1920) angegeben werden konnte. Doch auch bei den auf der Zeichnung angegebenen Abständen hätte ein erhebliches elektrisches Streufeld nicht vorhanden sein können. Die Korrektion für die Ausdehnung des elektrischen Feldes zwischen den Kondensatorplatten und des kleinen Streufeldes wird weiter unten besprochen. — Rüchardt schreibt dann einem

[1]) E. Rüchardt, Ann. d. Phys. (4) **71**, 377, 1923.
[2]) A. Rüttenauer, ZS. f. Phys. **1**, 385, 1920 (Zeichnung Fig. 1); **4**, 267, 1921.

magnetischen Streufeld bei unserer Anordnung die Wirkung zu, daß dadurch der abgelenkte Strahl auf größere Strecken, auf denen der Strahl teilweise neutralisiert wird, in bezug auf den Ladungszustand inhomogen wird.

Bei Anwendung dieser an sich richtigen Bemerkung auf die Messungen von Rüttenauer, hat Rüchardt aber übersehen, daß sowohl bei den Versuchen von Rüttenauer wie bei den früheren Versuchen des Verfassers und seiner Mitarbeiter das magnetische Streufeld aus folgenden Gründen praktisch völlig ausgeschaltet war: Der kleine Elektromagnet war durch eiserne Polschuhe, die mit ihm in unmittelbarer Berührung standen, in das Vakuum hinein verlängert; die Eisenstücke, die auf der Zeichnung l. c. vertikal schraffiert sind (EM), waren in ein Messingrohr eingelötet; sie hatten, was auf der Zeichnung nicht ganz maßstabgerecht dargestellt werden konnte, nur einen Abstand von etwa 8 mm voneinander. Außerdem war, wie auf der Zeichnung angegeben, gegen den Beobachtungsraum hin ein Eisenkonus, von den Polschuhen nur durch ein kurzes Stück Messingrohr getrennt, angebracht, mit dem äußeren Durchmesser von 55 mm in einer Länge von 25 mm mit einer konischen Durchbohrung von 12 bis 18 mm.

Diese Eisenmasse gab, wie eine einfache Rechnung und auch Bussolenversuche zeigten, einen vorzüglichen Schutz des Beobachtungsraumes gegen Streuung der magnetischen Kraftlinien. Auch der Entladungsraum war entsprechend geschützt, was aber für die vorliegende Frage ohne Bedeutung ist. — E. Rüchardt hat nicht, wie er schreibt, Versuche mit dieser Anordnung von A. Rüttenauer gemacht und dabei dessen Methode als fehlerhaft gefunden, sondern hat anscheinend seine Anordnung zur magnetischen Ablenkung verwandt, bei der infolge eines Kugelschliffes ein Abstand (nach seiner Zeichnung zu urteilen) von vielleicht 20 bis 30 mm (statt wie bei uns 8 mm) zwischen den Polen des Magnets vorhanden war und bei der ein ausreichender Schutz des Beobachtungsraums (bei unserer Anordnung Eisenkonus mit enger Durchbohrung von weniger als 2 cm) fehlte. Seine diesbezüglichen Folgerungen sind daher irrtümlich. Sollten die Messungsergebnisse von A. Rüttenauer Fehler aufweisen, so liegen die Fehlerquellen jedenfalls nicht da, wo Rüchardt sie vermutet.

Die Unterschiede zwischen den beiden Untersuchungen werden im folgenden näher diskutiert.. Die Messungen von Rüchardt am Gesamtkanalstrahl in Wasserstoff werden hier nicht erörtert, denn durch Beob-

achtungen des Verfassers und seiner Mitarbeiter[1]) wurde gezeigt, daß in den üblichen Kanalstrahlröhren der Gesamtkanalstrahl auch in Wasserstoff aus mindestens fünf Atom- und Molekülarten zusammengesetzt ist, und daß die Wasserstoffatomstrahlen meist nur etwa 10 bis 15 % der Gesamtzahl von Strahlen normaler Geschwindigkeit betragen. Rüchard sagt (l. c. S. 391): „Man kann indessen mit Recht gegen alle diese Beobachtungen einwenden, daß sie möglicherweise nichts Brauchbares aussagen, weil im Gesamtkanalstrahl Teilchen sehr verschiedener Art, Masse und Geschwindigkeit vorhanden sind. Etwas Bestimmtes über die Zusammensetzung eines sogenannten „Wasserstoffkanalstrahls“ kann indessen nicht ausgesagt werden, solange nicht die gesamte Zusammensetzung im magnetischen Spektrum energetisch untersucht ist. Dabei müßten für die Analyse fremder Bestandteile stärkere Felder benutzt werden. Solche Untersuchungen sind bisher nicht ausgeführt worden.“

Die von Rüchardt vermißten Untersuchungen, die auch Herr W. Wien in seinem Bericht übergeht, sind schon in unserer erwähnten Veröffentlichung von 1921 [1]) zu finden.

Eine Vergleichung der Resultate von Rüttenauer und Rüchardt ist möglich für den Teil der Untersuchung, in dem Rüchardt homogene Strahlen, und zwar Wasserstoffatomstrahlen, untersuchte, wie sie Rüttenauer stets verwendet hat.

§ 2. Die Beobachtungen von Rüchardt entsprechen nicht den Gesetzen der kinetischen Gastheorie, wie folgende für eine hohe, eine mittlere und eine niedere Geschwindigkeit herausgegriffenen Werte zeigen.

$v = 2{,}26 \cdot 10^8$, $E =$ etwa 34 500 Volt.					$v = 1{,}6 \cdot 10^8$, $E =$ etwa 15 400 Volt.					$v = 1{,}77 \cdot 10^8$.				
	L_2		L_1			L_2		L_1			L_2		L_1	
	beob.	ber.	beob.	ber.		beob.	ber.	beob.	ber.		beob.	ber.	beob.	ber.
0,' 017	35	73	16	32	0,0018	47	112	4,2	12	0,001	43	135	6	19
0, 078	16	(16)	7	(7)	0,0079	28	(28)	2,5	(2,5)	0,005	27	(27)	3,8	(3,8)
0,0154	11	8,1	5	3,5	0,0132	17	17	1,5	1,6	0,008	21	17	2,9	1,8

Es bestehen also systematische Unterschiede in dem Sinne, daß die Weglänge sich viel weniger ändert, als dem Drucke entspricht, wie das A. Rüttenauer, der Verfasser und J. Kutschewski auch gefunden haben. Die Gründe hierfür werden unten diskutiert werden.

[1]) E. Glimme und J. Koenigsberger, ZS. f. Phys. **6**, 276, bes. S. 295, 1921.

Eine Vergleichung der absoluten Werte der Weglängen, nach Rüttenauer (unkorrigiert für Feldausdehnung) und nach Rüchardt ist in folgender Tabelle für zwei v und einige p gegeben.

H in H_2.

$v = 2{,}3 \cdot 10^8$; $E = 34500$ Volt. | $v = 2{,}0 \cdot 10^8$; $E = 26000$ Volt.

$p \cdot 10^3$	λ_a		λ_p		$p \cdot 10^3$	λ_a		λ_p	
	Rüch.	Rütt.	Rüch.	Rütt.		Rüch.	Rütt.	Rüch.	Rütt.
0,17	35	73	16	50	1,7	37	62,5	9,4	37
7,8	16	32	7	22	3,7	25	45	6,3	27
10,0	14	27	6,3	18	9,0	15	23	3,8	14

H in O_2.

$v = 2{,}26 \cdot 10^8$; $E = 34500$ Volt. | $E = 15400$ Volt; $v = 1{,}6 \cdot 10^8$.

$p \cdot 10^3$	λ_a		λ_p		$p \cdot 10^3$	λ_a	
	Rüch.	Rütt.	Rüch.	Rütt.		Rüch.	Rütt.
1,9	31,8	60	25,5	40	6,8	10,8	13
5,5	11,6	38	9,6	27			
10	8,06	23	6,45	22			

Die Werte von Rüchardt sind durchweg viel kleiner als die von Rüttenauer. Das gilt in geringerem Maße für die zweite, meines Erachtens wegen des größeren Abstandes der Kondensatorplatten voneinander günstigere Apparatur von Rüchardt (l. c. S. 411), für die aber keine Zahlenwerte und Beobachtungspunkte mitgeteilt sind. — Die obigen starken Unterschiede können nur zum kleineren Teile darauf zurückzuführen sein, daß bei diesen Werten von Rüttenauer die Korrektion für die Feldausdehnung noch nicht angebracht ist; sonst hätte nämlich, wie aus der Korrektionsformel hervorgeht, der Unterschied für kleine Drucke, wo $e^{-\frac{l}{\lambda_a}}$ nahe 1 wird, am kleinsten sein müssen, dagegen für große Drucke, kleine Geschwindigkeiten und für H in O_2 größer sein müssen als für große v und für H in H_2. Der Unterschied ist aber gerade für höchsten Druck, kleinste Geschwindigkeit und bei H in O_2 am kleinsten. Daß ein magnetisches Streufeld als Fehlerquelle bei Rüttenauer nicht in Frage kommt, wurde oben gezeigt. Abgesehen davon, hätte das magnetische Streufeld bei kleineren Geschwindigkeiten stärker wirken müssen als bei den großen, bei 15400 doppelt so stark wie bei 34500, was durchaus nicht der Fall ist. — Die mangelnde Druckproportionalität ist zudem bei Rüchardt mindestens ebenso stark wie bei Rüttenauer. Die Erklärung von

Rüchardt für die Unterschiede können daher meines Erachtens in der Hauptsache nicht zutreffen.

Die Abhängigkeit des λ_p (und λ_a) vom Drucke kommt bei Rüttenauer nicht anders als bei Rüchardt zur Geltung, wenn man dieselben Ordinate und Abszissengröße und dasselbe Größenverhältnis dieser beiden wählt, und (wie in den Fig. 7 und 8 von Rüchardt) die oberhalb oder unterhalb der geraden Linie liegenden Werte als durch zufällige Fehler verursacht ansieht (vgl. dazu auch Rüchardt, l. c. S. 412, Mitte).

Rüchardt hat mit einer besonderen Anordnung ohne Schliffe, um Fettdämpfe zu vermeiden, und mit besonders sorgfältiger Kühlung zur Entfernung der Hg-Dämpfe bei tiefem Drucke Messungen ausgeführt; die Ergebnisse sind in einer kleinen Kurve dargestellt; sie beziehen sich aber nur auf den Gesamtkanalstrahl. Während bei der ersten Anordnung Druckproportionalität bzw. Konvergenz von gegen Null für kleinste Drucke $< 1 \,.\, 10^{-4}$ nicht erreicht werden konnte, gelang dies nahezu mit der zweiten Anordnung. Das liegt aber meines Erachtens nur zum Teil an besserer Entfernung der Dämpfe, mehr noch, wie aus den im folgenden § 3 veröffentlichten Messungen hervorgeht, daran, daß die Kondensatorplatten, zwischen denen der Strahl lief, nicht mehr 1,5 mm, sondern 4 mm Abstand voneinander hatten. Das ist auch der Grund dafür, daß die Kurve der neuen Apparatur andere Neigung gegen die Abszissen zeigt als mit der ersten Apparatur. Die Druckproportionalität war auch da noch nicht ganz erreicht.

Die mangelnde Druckproportionalität, wenn man die Gesamtkurve zugrunde legt, beruht bei Rüchardt vor allem auf der Metallwirkung der zu engen Kondensatoren (vgl. § 3), bei den Messungen, die von mir, von Rüttenauer u. a. im hiesigen Institut ausgeführt wurden, auf der Anwesenheit von Dämpfen, da uns weder Diffusionspumpe noch flüssige Luft zur Verfügung standen. — Bei den Messungen von Rüttenauer gilt für den schweren Sauerstoff, der die Dämpfe besser verdrängt als Wasserstoff, Proportionalität von etwa $5 \,.\, 10^{-3}$ ab; in Wasserstoff trifft erst das letzte Kurvenstück von etwa $8 \,.\, 10^{-3}$ zu höheren Drucken in seiner Verlängerung auf den Nullpunkt. Das steile Kurvenstück zwischen $0{,}5 \,.\, 10^{-3}$ und $3 \,.\, 10^{-3}$ gibt die Umladung in einer Atmosphäre, die relativ viel Quecksilberdampf und Fettdämpfe enthielt. Die flacher verlaufende Kurve $3 \,.\, 10^{-3}$ bis $8 \,.\, 10^{-3}$ mm Hg gibt den Übergang zwischen den an Dämpfen relativ reichen und den an Dämpfen armen Druckgebieten. Die Zahlen von Rüttenauer sind im Gegensatz zu denen von Rüchardt, wie im folgenden gezeigt wird, ziemlich frei von systematischen

Fehlern, wenn man noch die Korrektion für verschiedene Streuung neutraler und positiver Strahlen berücksichtigt, die bei den niederen Drucken und großen Geschwindigkeiten eine Verringerung bis zu 15 % des gemessenen p/a bedingt.

Die Werte von Rüttenauer sind daher in § 5 unter Berücksichtigung der verschiedenen Korrektionen, die seither bekannt wurden, neu berechnet, und zwar für die hohen Drucke, bei denen die Kurve nahezu geradlinig ist und ihre Verlängerung ungefähr den Nullpunkt trifft, wo also die Dämpfe gegenüber dem Gas zurücktreten.

§ 3. Beschleunigung der Umladung beim Durchgang durch eine Eisenkapillare. Die Umladung der positiven H-Kanalstrahlen zu neutralen und umgekehrt wird beim Durchgang durch eine Eisenkapillare beschleunigt[1]). Es werden z. B. mehr positive Teilchen neutralisiert, als der Umladung in Luft entspricht, so daß also nach Durchgang durch die Eisenkapillare das Verhältnis der positiven Teile zu den neutralen für einen ursprünglich positiven Strahl kleiner ist als bei gleicher Strecke in freier Luft. Die Umladungswegstrecke von der Mitte des ersten elektrischen Feldes bis zur Mitte des zweiten Feldes sei x, die vom ersten elektrischen Felde bis zum Anfang der Kapillare $= x_1$, die Strecke von dem Ende der Kapillare bis zur Mitte des zweiten elektrischen Feldes x_2. Die Länge der Kapillare sei x_3, also $x = x_1 + x_2 + x_3$. Die Anzahl der positiven Teile für $x = 0$ sei p_0, die der neutralen a_0; am Ende der Umladungswegstrecke x_1 seien die Anzahl a' und p'; a_k und p_k in der Kapillare. Die gemessenen Werte am Ende des Gesamtumladungsweges x mit Kapillare sind a_k' und p_k' mit Kapillare und a_e und p_e ohne Kapillare. Es sei $a_0 + p_0 = a + p = 1$. Für beliebige Anfangswerte gilt

$$\frac{da}{dx} = f_1 p - f_2 a \quad \text{und} \quad \frac{dp}{dx} = f_2 a - f_1 p;$$

woraus

$$p = \left(p_0 - \frac{w}{1+w}\right) e^{-(f_1 + f_2) x} + \frac{w}{1+w},$$

falls die ganze Strecke x in Luft zurückgelegt wird. Für p_0 ergibt sich dieselbe Form, unter Vertauschung von p mit p_0.

Für den Fall, daß die Kanalstrahlen durch eine Metallkapillare hindurchgehen, ist die Änderung der positiven Teile auf der Wegstrecke x_3 proportional der Zahl der neutralen Teile a_k, einer von der Natur des ruhenden Gases abhängigen Konstanten f_2 und einer von der Kapillare

[1]) J. Koenigsberger und J. Kutschewski, Ann. d. Phys. 37, 191. 1912; Ber. Freib. Nat.-Ges. 19, 117, Juli 1911.

abhängigen Konstanten f_{2k}. Aus dem dissoziierten Teile p werden wieder Teile assoziieren, und zwar unter dem Einfluß der Innenwandung der Kapillaren anders als in freier Luft. Dieser letztere Teil a_k ist proportional der Zahl p_k der positiven Teile, einer Konstanten des Gases f_1 und einer von der Kapillare abhängigen Konstanten f_{1k} gesetzt. Danach ist

$$\frac{d p_k}{d x_3} = f_2 a_k + f_{2k} a_k - f_1 p_k - f_{1k} p_k;$$

$$\frac{d a_k}{d x_3} = f_1 p_k + f_{1k} \cdot p_k - f_2 a_k - f_{2k} a_k.$$

Es gelten die Anfangsbedingungen:

$$(a_k)_{x_3 = 0} = a'; \quad \binom{p}{k}_{(x_3 = 0)} = p'; \quad a' + p' = a_k + p_k = 1.$$

Hieraus ergibt sich:

$$(p_k)_3 = \left(p' - \frac{f_2 + f_{2k}}{f_1 + f_2 + f_{1k} + f_{2k}}\right) e^{-(f_1 + f_2 + f_{1k} + f_{2k}) x_3} + \frac{f_2 + f_{2k}}{f_1 + f_2 + f_{1k} + f_{2k}},$$

wobei $(p_k)_3$ die Zahl der positiven Teile am Ende der Wegstrecke x_3 ist.

Nach unseren Beobachtungen (siehe Tabelle 1; für hohe Drucke ist $p_e = p_k' = \frac{w}{1 + w}$) ist für die bei diesen Versuchen angewandte Geschwindigkeit der Gleichgewichtszustand angenähert derselbe[1]) mit und ohne Kapillare oder $w = w_k$ oder, da $w = \frac{f_2}{f_1} = \frac{\lambda_p}{\lambda_a}$ und $w_k = \frac{f_{2k}}{f_{1k}}$ ist,

$$\left.\begin{aligned} (p_k)_3 &= \left(p' - \frac{f_2 + f_{2k}}{f_1 + f_2 + f_{2k}\frac{f_1 + f_2}{f_2}}\right) e^{-\left(f_1 + f_2 + f_{2k}\frac{f_1 + f_2}{f_2}\right) x_3} + \frac{f_2 + f_{2k}}{f_1 + f_2 + f_{2k} \cdot \frac{f_1 + f_2}{f_2}} \\ &\text{oder} \\ \lg&\left[(p_k)_3 - \frac{f_2 + f_{2k}}{f_1 + f_2 + f_{2k}\frac{f_1 + f_2}{f_2}}\right] - \lg\left(p' - \frac{f_2 + f_{2k}}{f_1 + f_2 + f_{2k}\frac{f_1 + f_2}{f_2}}\right) \\ &= -\left(f_1 + f_2 + f_{2k}\frac{f_1 + f_2}{f_2}\right) x_3. \end{aligned}\right\} \quad (1)$$

[1]) Die Versuche von H. v. Traubenberg und J. Hahn über Durchgang von Kanalstrahlen durch Goldfolie, welcher der streifenden Reflexion in der engen Kapillare teilweise analog ist, zeigen, daß bei den höheren Geschwindigkeiten jedenfalls auch im Metall sowohl positive wie neutrale Strahlen auftreten, bestätigen also unser Ergebnis qualitativ. Bei der „streifenden Reflexion“ dürfte, worauf der Wert von w_k weist, die am Metall adsorbierte Gasschicht maßgebend und die „Reflexion“ eine einfache Streuung sein.

Man kann aber $(p_k)_3$ aus p'_k, p' aus p_e berechnen; denn f_1 und f_2 sind aus den Umladungsmessungen in freier Luft zu entnehmen. Aus der transzendenten Gleichung (1) wird dann f_{2k} mittels graphischer Berechnung ermittelt; damit ist auch f_{1k} gegeben.

Die Beobachtungen wurden in der Weise ausgeführt, daß zwischen das erste und zweite elektrische Feld jeweils eine Kapillare aus Stahl von 2,5 cm Länge und 0,8 mm Durchmesser eingefügt wurde. Es war $x = 12{,}5$ cm. In der folgenden Tabelle sind die Beobachtungen und Berechnungen enthalten. p_e sind die direkt beobachteten Werte ohne Kapillare, p'_k mit Kapillare; man ersieht daraus ohne weiteres den starken Einfluß der Kapillaren. Aus diesen werden die korrigierten Werte p' und $(p_k)_3$ berechnet. Nicht berücksichtigt sind die Streuung und Absorption, die für positive und neutrale Strahlen verschieden stark in der Kapillaren ist, und die Korrektion nach Rüchardt für Ausdehnung des zweiten ablenkenden Feldes.

Tabelle 1.

E in Volt	p in mm kg	p' (ber.)	p_e (beob.)	$(p_k)_3$ (ber.)	p'_k (beob.)	f_{1k}	f_{2k}	λ_{pk}	λ_{ak}
38 000	0,0024	0,86	0,78	0,51	0,5	0,35	0,25	2,9	4,0
38 000	0,0220	0,432	0,425	0,44	0,43	Gleichgewicht	—	—	—
34 000	0,0024	0,84	0,76	0,45	0,445	0,52	0,35	1,9	2,9
28 500	0,0024	0,835	0,745	0,415	0,410	0,65	0,40	1,5	2,5
	0,0260	0,395	0,390	0,392	0,390	Gleichgewicht	—	—	—

Es sei für das Potential 38000 Volt und den Druck 0,0024 mm Hg ein Beispiel der graphischen Berechnung angegeben: Es wird für $f_{2k} = 0{,}1$ die rechte Seite der Gleichung (1) $= -0{,}69$; für $f_{2k} = 0{,}3$ wird dieselbe $-2{,}7$. Es wird die linke Seite der Gleichung $= -1{,}59$ sowohl für $f_{2k} = 0{,}1$ sowie für $f_{2k} = 0{,}3$. Setzt man $f_{2k} = 0{,}25$, so wird die linke Seite der Gleichung gleich der rechten.

Die Konstanten f_{1k} und f_{2k} stellen die Umladung der die Kapillarenwandung streifenden Strahlen dar; sie hängen von den Dimensionen und dem Metall der Kapillaren und den eingeschlossenen Gasen und Dämpfen, indirekt noch von dem Gasdruck und der primären Divergenz des Strahlenbündels ab. Hier sollte nur die Größenordnung der f_k festgestellt werden.

Nach den Versuchen von K. Glimme und J. Koenigsberger[1]) werden sehr viele Strahlen in kleinen Winkeln gestreut. Nach den Ver-

[1]) K. Glimme und J. Koenigsberger, Sitzungsber. Heidelb. Akad. Wiss. 1916, Abh. 13.

suchen von E. Wagner[1]) werden schräg auf feste Körper auffallende Kanalstrahlen größtenteils reflektiert (oder ähnlich wie reflektierte abgelenkt). Aus obigen Zahlen geht hervor, daß diese Teile dabei sehr rasch umgeladen werden. Die Weglängen λ_{pk} und λ_{ak} entsprechen in Luft mehreren Hundertstel Millimeter Druck. Unsere wenigen beiläufig angestellten Beobachtungen hatten vor allem den Zweck, qualitativ sicherzustellen, daß die Umladung durch eine Metallkapillare, d. h. durch streifende Inzidenz an der Metallwand beschleunigt wird. Messungen der Umladung sollten also in der Weise erfolgen, daß der Strahl nicht in enger Kathode, Kapillare oder in Metallzwischenräumen verläuft, sondern eine längere freie Luftstrecke durchsetzt. Das war bei den Versuchen von A. Rüttenauer der Fall. Bei Rüchardt durchlief der Strahl aber den 1,5 mm[2]) engen Kondensator auf eine Strecke von 9 cm. Das ist meines Erachtens der Grund, warum Rüchardt zu kleine Weglängen findet und warum bei seiner ersten, auch ganz gut gekühlten Apparatur keine Proportionalität mit dem Drucke vorhanden war. Bei kleinen Drucken überwog die Wirkung der Kondensatorplatten und brachte starke Umladungen hervor. Das Streifen an den Wandungen kommt da zustande, weil die Kanalstrahlen stets ein divergentes Bündel bilden und weil Streuung im Luftraum stattfindet; sie wird erst bei ganz kleinen Drucken zugleich mit der Umladung unmerklich. Dasselbe gilt für die Umladungsmessungen von W. Wien, bei denen der Abstand der Kondensatorplatten 1 mm war[3]).

§ 4. Die Korrektionen bei den Umladungsmessungen in freier Luftstrecke. Die für den Gleichgewichtszustand der Kanalstrahlen charakteristische Größe w ist das Verhältnis der Zahl der positiven Strahlen zu der Zahl der neutralen $= \frac{p}{a}$ oder, was dasselbe, der entsprechenden Weglängen $\frac{\lambda_p}{\lambda_a}$ $\left(\frac{L_1}{L_2}\right.$, in der Bezeichnung von Rüchardt$\left.\right)$. Diese Größe hatte W. Wien, dem man die Methode der Energiemessung der Kanalstrahlen mit der Thermosäule verdankt, bestimmt und w in dem Gesamtkanalstrahl in Wasserstoff $= 0,176$ gefunden bei Drucken p von etwa 10^{-3} mm Hg, dagegen $w = 0,37$ für $p = 10^{-2}$ mm Hg. Letzteres stimmt mit elementaren gaskinetischen Betrachtungen nicht

[1]) E. Wagner, Ann. d. Phys. (4) **41**, 209, 1913.

[2]) In der Abhandlung von E. Rüchardt steht 0,15 mm Plattenabstand; doch ist das wohl ein Druckfehler.

[3]) W. Wien, Kanalstrahlen, S. 148, 1923, Handb. d. Radiologie. Leipzig 1923.

überein. J. Kutschewski und ich erhielten durch ein photographisches Verfahren extrapoliert für abgetrennten Wasserstoffatomstrahl in Wasserstoff etwa $w = 0{,}7$, und zwar nahezu unabhängig vom Druck, was gastheoretisch zunächst zu erwarten war. A. Rüttenauer hat 1921 mit dem elektrisch und magnetisch abgetrennten Wasserstoffatomstrahl von ziemlich einheitlicher Geschwindigkeit die Größe w innerhalb der Versuchsfehler in dem untersuchten Bereich von etwa 0,0014 bis 0,011 Hg unabhängig vom Drucke gefunden, aber abhängig und zwar nahezu linear vom Geschwindigkeitsquadrat.

Rüchardt hat dann 1923 als erster berücksichtigt, daß im zweiten ablenkenden elektrischen Felde (bei Rüttenauer EF_2) Umladungen stattfinden und hat eine Korrektionsformel hierfür aufgestellt. Diese lautet: $w = (w' + 1)\, e^{-\frac{l}{\lambda_a}}$. Hierin ist l die Länge des elektrischen Feldes. Wenn, wie bei Rüttenauer, zur Berechnung von λ_a und λ_p die Größe w bzw. w' verwandt wird, so ist dies eine Rekurrenzformel, worin zunächst die angenäherten, dann die verbesserten Werte von λ_a nacheinander eingesetzt werden, während w' unverändert bleibt, und die Werte w_1, w_2 usw. sich dem richtigen Werte w nähern.

Bei dieser Korrektion hat Rüchardt nicht berücksichtigt, daß eine ausreichende Ablenkung der positiven Strahlen nur auf genügend großer Wegstrecke im Felde zustande kommt, wenn der ruhende und der abgelenkte Fleck, einen endlichen und bei dem kurzen Ablenkungshebelarm im Verhältnis zur Ablenkung nicht unerheblichen Durchmesser besitzen.

Die Formel von Rüchardt würde dann genügen, wenn der Durchmesser des Kanalstrahlflecks sehr klein, verglichen mit der Ablenkung, wäre. Das wäre der Fall, wenn das elektrische Feld relativ sehr stark oder die Wegstrecke vom Felde bis zur Thermosäule sehr groß wäre, was beides nicht zutrifft. Über die Ablenkung bei der Versuchsanordnung von Rüchardt kann ich mir kein Urteil erlauben. Bei den Versuchen von Rüttenauer war die Ablenkung je nach den Geschwindigkeiten etwa drei- bis sechsmal größer als der Durchmesser des Kanalstrahlflecks. Das macht die Aufstellung einer genaueren Formel erforderlich.

Die Streuung kommt bei den Umladungsversuchen an Wasserstoffatomstrahl als merkliche Fehlerquelle in Frage, wenn der im zweiten elektrischen Felde ausgesonderte positive und der ausgesonderte neutrale Anteil verschieden gestreut werden. Die Streuung ist, wie aus den Ver-

suchen von R. Conrad[1]) indirekt und aus den Versuchen von A. Gallus[2]) direkt gefolgert werden muß, für den neutralen Strahl, Kern mit Elektron, größer als für den positiven Strahl, den Kern allein. Die Streuungskonstante c ist für den neutralen Strahl etwas weniger als doppelt so groß wie für den positiven. Es sei hier der 1,7fache Wert hypothetisch angenommen. Diese verschiedene Streuung macht sich geltend, wenn eine merkliche Streuung vor weiterer Umladung nach dem Austritt aus dem Felde zustande kommt; denn dann wird $\frac{p_0}{a_0} = \frac{c_1 p_0}{c_2 a_0}$; das Verhältnis $\frac{p_0}{a_0} = q$ wird also unrichtig bestimmt. Dieser Fehler ist schwer genau abzuschätzen; er hängt ab von dem Durchmesser der Thermosäule d_1, dem primären Strahlenquerschnitt d_2 und dem Abstand a des zweiten elektrischen Feldes von der Thermosäule oder genauer von dem mittleren Abstand a', welchen die Thermosäule hat von der Strecke, auf welcher der Strahl in dem Ladungszustand sich befindet, der schließlich unverändert durch das zweite elektrische Feld festgestellt wird. Diese differentielle Streuungswirkung ist um so kleiner, je größer d_1 und je kleiner a' ist[2]), und je höher der Druck ist[3]). Bei den Versuchen von A. Rüttenauer war a' für die Drucke über $5 \cdot 10^{-3}$ ziemlich klein, so daß durch diesen Fehler das Verhältnis $\frac{p}{a}$ kaum um mehr als etwa 10 bis 15% zu verkleinern sein dürfte. Um den Streuungseffekt zu vermeiden, hätte man ein sehr kleines a' und ein recht großes d wählen müssen.

Für H_2-, O-, Hg-Kanalstrahlen ist, wie eine einfache Rechnung zeigt, der Streuungsunterschied für positiven und neutralen Strahl und damit die Korrektion geringer und teilweise zu vernachlässigen.

Die von Rüchardt zuerst aufgestellte Formel läßt sich, auf die Versuchsanordnung von A. Rüttenauer angewandt, schreiben, wenn $\frac{p}{a}$ allgemein gleich q' gesetzt wird, $q = (q' + 1)\, e^{-\frac{l}{\lambda_a}} - 1$. l ist die im zweiten Kondensator EF_2 zurückgelegte Strecke. Wie schon erwähnt,

---

1) R. Conrad, ZS. f. Phys. **38**, 470, 1926.

2) Vgl. allgemein dazu R. Conrad, ZS. f. Phys. **35**, 86ff, 1925.

3) Letzteres folgt auch aus den Messungen von A. Gallus (Inaug.-Diss. Freiburg i. B. 1914), wonach das Verhältnis des Durchmessers des positiven Strahlenquerschnitts zum neutralen von 0,64 für $5 \cdot 10^{-4}$ mm Hg bis 0,83 für $8 \cdot 10^{-3}$ mm Hg zunimmt. Es wächst nämlich, wie man leicht sieht, a' mit abnehmendem Drucke. Die Abhängigkeit von der Geschwindigkeit ist gering, d. h. Streuungswirkung und Umladungswirkung werden in derselben Weise von der Geschwindigkeit beeinflußt.

ist aber die Formel noch unvollständig. Erfolgt nämlich eine Umladung erst in der Nähe des Endes des Kondensators, so genügt ein im Kondensator noch durchlaufener Weg l'' nicht zur völligen Absenkung. Man sieht leicht, daß, wenn der Durchmesser des Strahlenquerschnitts $= d$ und die Ablenkung bei Durchlaufen der Länge l des ganzen Kondensators $= n\,d$ ist, daß dann unter Berücksichtigung des endlichen Durchmessers d in erster Näherung die Strecke $l'' = \frac{l}{2\,n}$ ist. Das korrigierte l ist das $l' = l - l'' = l\left(1 - \frac{1}{2\,n}\right)$. Außerdem werden aber nicht alle Strahlen, die erst im zweiten Felde positiv umgeladen werden, dort auch gleich so stark abgelenkt werden, daß sie nicht mehr auf die Thermosäule fallen, wenn sie nachher im Felde neutral werden. Vielmehr werden im Mittel diejenigen Strahlen, die nur auf einer Strecke $l'' = \frac{l}{2\,n}$ positiv bleiben, nicht genügend abgelenkt, um eine Wirkung hervorzubringen.

Die Ausschläge sind bei derselben Geschwindigkeit proportional der Zahl der Teile. Der Ausschlag, den der gesamte Kanalstrahl ohne Feld hervorruft, ist $c\,(a_0 + p_0)$, der des neutralen Strahles allein unter dem Einfluß des Feldes gibt $c\,a$, wobei

$$a = a_0\,e^{-\frac{l'}{\lambda_a}} + a_0\left(1 - e^{-\frac{l'}{\lambda_a}}\right)\left(1 - e^{-\frac{l''}{\lambda_p}}\right) + p_0\left(1 - e^{-\frac{l''}{\lambda_p}}\right).$$

Gemessen wurden bei unserer Methode $c\,.\,(a_0 + p_0)$ und $c\,.\,a$, woraus sich $\frac{a_0 + p_0}{a} = Q$ ergibt; berechnet soll werden $\frac{p_0}{a_0} = q$. In den Tabellen von Rüttenauer, Kutschewski und dem Verfasser ist

$$q' = \frac{a_0 + p_0 - a}{a} = Q - 1$$

angegeben. Die Korrektion für die Streuung, die sich wie oben erörtert, doch nur angenähert für eine bestimmte Anordnung ermitteln läßt, kann von vornherein an q' angebracht werden, wie wenn dieses $\frac{p_0}{a_0}$ wäre.

Es ist dann

$$q'\left[e^{-\frac{l'}{\lambda_a}} + \left(1 - e^{-\frac{l'}{\lambda_a}}\right)\left(1 - e^{-\frac{l''}{\lambda_p}}\right)\right] + q\,q'\left(1 - e^{-\frac{l''}{\lambda_p}}\right)$$
$$= 1 + q - e^{-\frac{l'}{\lambda_a}} - \left(1 - e^{-\frac{l'}{\lambda_a}}\right)\left(1 - e^{-\frac{l''}{\lambda_p}}\right) - q\left(1 - e^{-\frac{l''}{\lambda_p}}\right)$$

oder

$$q = \frac{(q'+1)\,e^{-\frac{l'}{\lambda_a}}}{1+q'\left(1-e^{-\frac{l''}{\lambda_p}}\right)} - 1.$$

§ 5. Umrechnung der Umladungswerte von Rüttenauer mit den Korrektionsformeln. Danach werden die Messungen von Rüttenauer umgerechnet. Es war n für die größeren Geschwindigkeiten 35000 bis 30000 Volt etwa 3 bis 4, für die mittleren 25000 bis 30000 etwa 5, für 20000 bis 15000 etwa 6, für 15000 bis 10000 etwa 7. Daraus ergeben sich l' und l''. Die Korrektionsrechnung ist in der Weise durchgeführt, wie das folgende Beispiel zeigt: w' und q' werden für die Streuung korrigiert $= w''$ und q''. Erst wird w'' mit den angenäherten Werten von λ_p und λ_a nach Rüttenauer zu w_1 korrigiert. Man erhält λ_a für den betreffenden Druck, bei dem w'' gemessen wurde, indem man λ_a für einen Druck von etwa $7{,}10 \,.\, 10^{-3}$ (vgl. § 2) nimmt und nach dem Gesetz der Druckproportionalität umrechnet.

Beispiel der Korrektionsberechnung.

$E = 31\,500$ Volt; $n = 4$; $l'' = 3{,}0 : 8 = 0{,}37$; $l' = 2{,}63$.
q' beob. $= 0{,}96$; für Streuung korr. $q'' = 0{,}90$ bei $p = 8{,}6 \,.\, 10^{-3}$ mm Hg. p (unkorr.) $= 19$; w' beob. $= 0{,}96$; für Streuung korr. $w'' = 0{,}61$ bei $p = 13{,}3 \,.\, 10^{-3}$; λ_a (mit $w = 0{,}61$) $= 31$.

Zunächst wird aus $w'' = 0{,}61$ mit $\lambda_p = 19 \,.\, 8{,}6 : 13{,}3 = 12{,}3$ und $= 12{,}3 : 0{,}61 = 20{,}3$ ein korrigiertes w_1 nach der Formel (1) berechnet $= 0{,}43$. Dieses wird zur Korrektion von q'' nach derselben Formel benutzt mit $\lambda_a = 19 : 0{,}43 = 44$; $q_1 = 0{,}79$, woraus sich nach der Formel $\lambda_p = -\dfrac{x(1+w)}{\lg\dfrac{a-w}{1+q}}$ ein korrigiertes $(\lambda_p)_1 = 19{,}4$ berechnet. Aus diesen erhält man mit w_1 den Wert $(\lambda_a)_1 = 40{,}3$. Dies wird zu einer genaueren Korrektion von w'' benutzt; man erhält $w_2 = 0{,}48$. Hieraus wird mit $\lambda_a = 40{,}3$ wie vorher $q_2 = 0{,}79$ und dann $(\lambda_p)_2 = 17{,}7$ und mit $w_2 = 0{,}48$ das $(\lambda_a)_2 = 37$ berechnet. Dies gibt eine abermalige genauere Korrektion von w'' und $w_3 = 0{,}455$, woraus sich $(\lambda_a)_3 = 39{,}5$ ergibt und neu berechnet $(\lambda_p)_3 = 18{,}2$, woraus $(\lambda_a)_4 = 40{,}0$. Hiermit w nochmals nachkorrigiert gibt $w_4 = \mathbf{0{,}453}$. Man sieht, daß die Werte von w um den Endwert mit abnehmender Amplitude oszillieren und



daß λ_p von Rüttenauer nach Anbringen aller Korrektionen $= 18{,}2$ sich nur wenig von dem ursprünglichen unkorrigierten Wert (19) unterscheidet.

In der folgenden Tabelle sind die korrigierten Werte für w von Rüttenauer mit denen von Rüchardt verglichen. Dabei sind die Weglängen nur für $1 \cdot 10^{-3}$ mm angegeben und für H in H_2 aus den Werten der beiden Autoren für hohe Drucke unter Annahme der Druckproportionalität berechnet (vgl. § 2).

Nach A. Rüttenauer (korrig.)				Nach E. Rüchardt		
E in V	$\lambda_p \cdot 10^{-2}$	w	$\lambda_a \cdot 10^{-2}$	$\lambda_p \cdot 10^{-2}$	w	$\lambda_a \cdot 10^{-2}$
34 500	1,75	0,50	3,85	0,77	0,45	1,7
31 500	1,60	0,46	3,45	—	0,36	(interpol.)
26 000	1,30	0,39	3,40	0,37	0,26	1,47
20 500	1,00	0,32	3,10	0,23	0,12	1,68
14 000	0,65	0,23	2,85	0,198	etwa 0,08	2,25

H in O_2.

Nach A. Rüttenauer (korrig.)				Nach E. Rüchardt			
E in V	w	$\lambda_p \cdot 10^{-2}$	$\lambda_a \cdot 10^{-2}$	E in V	w	$\lambda_p \cdot 10^{-2}$	$\lambda_a \cdot 10^{-2}$
28 000	0,43	1,1	2,5	etwa 29 000	0,44	etwa 0,5	—
14 000	0,21	0,38	1,8	15 400	—	—	0,54
H_2 in O_2							
etwa 28 000	0,32	0,54	1,7				
O in O_2							
31 500	0,23	0,32	1,4				
Hg in H_2 ($1{,}75 \cdot 10^{-3}$ mm Hg) und Hg ($1{,}2 \cdot 10^{-3}$)							
34 000	0,50	0,11 (f. obig. Druck)	0,21				

Für H in H_2: Der korrigierte Wert von Rüttenauer $w = 0{,}50$ für 34 500 stimmt einigermaßen überein mit dem von Rüchardt $w = 0{,}45$; entsprechend unserer Beobachtung § 3, wonach Metalloberflächen bei 28 000 bis 38 000 Volt Geschwindigkeit zwar die Umladungsweglängen sehr erheblich verkleinern, w aber nicht stark verändern. Bei den kleineren Geschwindigkeiten werden die Unterschiede auch für w größer. Sowohl die Größen von w wie von λ_p nach Rüttenauer zeigen eine nahezu geradlinige Abhängigkeit von E, also von v^2, was für die Werte von Rüchardt nicht zutrifft. — Die Werte der Weglänge λ_p

von Rüttenauer mögen wohl noch Fehler bis zu 50% aufweisen; sie sind aber nicht mit so großen systematischen Fehlern behaftet wie die von Rüchardt und dürften den wirklichen Werten am nächsten kommen.

Nachtrag.

Bei dieser Gelegenheit darf ergänzend zu den zusammenfassenden Berichten von W. Wien[1]) und E. Rüchardt[2]) in den beiden Handbüchern der Physik einiges nachgetragen werden:

Zur Streuung der Kanalstrahlen: E. Rüchardt, l. c. S. 88; von quantitativen Messungen ist nur die Untersuchung von G. P. Thomson von 1923 angeführt, die meines Erachtens mit vielen Fehlerquellen behaftet ist. Die Messungen von K. Glimme und mir über Streuung sind aber schon 1916 in den Abhandlungen (Nr. 13 von 1916) der Heidelberger Akademie veröffentlicht; darin sind auch die Fehlerquellen solcher Messungen eingehend diskutiert. Zu erwähnen wäre da auch die Untersuchung von R. Conrad[3]) von 1926, in der gezeigt wird, daß bei quantitativer Berücksichtigung aller Umstände das Gesetz von Coulomb in erster Näherung gilt, entgegen dem damaligen Ergebnis von G. P. Thomson, wonach die Streuung 10- bis 20mal größer wäre, als aus der Annahme dieses Gesetzes folgt. — Nicht erwähnt werden in den beiden Berichten die bisher einzigen eingehenden quantitativen Messungen und die Theorie über Umladung negativer Kanalstrahlen von A. Rüttenauer und dem Verfasser[4]). In diesen wird unter anderem durch Versuche mit Hg-Dampf von verschiedenem Partialdruck die Annahme von W. Wien quantitativ bestätigt, daß die Bildung negativer Kanalstrahlen auf der Anwesenheit von Hg-Dampf beruht. — Auch auf frühere Messungen an Heliumkanalstrahlen[5]) darf wohl wegen der nahen Beziehung zu den α-Strahlen hingewiesen werden.

Das, was W. Wien, l. c. S. 617 als Grundgedanken der Methode von F. W. Aston (1919) bezeichnet, ist genau so schon 1911 in einer Veröffentlichung von J. Kutschewski und d. V.[6]) angewandt. Dadurch

---

[1]) W. Wien, Kanalstrahlen in Bd. XIV d. Handb. d. Physik, herausgegeben von W. Wien und F. Harms, Leipzig, Akad. Verlagsges., 1927.

[2]) E. Rüchardt, Durchgang von Kanalstrahlen durch Materie in Bd. XXIV d. Handb. d. Physik, herausgegeben von H. Geiger und K. Scheel. Berlin, J. Springer, 1927.

[3]) R. Conrad, l. c.

[4]) J. Koenigsberger und A. Rüttenauer, Phys. ZS. **22**, 193, 1921.

[5]) Sitzungsber. Heidelberger Akad. Math.-nat. Kl. 1911, Abhandl. 8.

[6]) J. Koenigsberger und J. Kutschewski, Verh. D. Phys. Ges. **13**, 151, 1911.

werden die Verdienste von F. W. Aston, der die moderne Feinanalyse der Materie durch Kanalstrahlen geschaffen hat, nicht verringert.

Zu S. 513. Die Absorption von Kanalstrahlen wurde zuerst von W. Wien, dann von J. Kutschewski und dem Verfasser gemessen. Doch haben bald darauf K. Glimme und der Verfasser diese Vorstellung auf Grund exakter Messungen berichtigt und gezeigt, daß die sogenannte Absorption ganz überwiegend Streuung ist, was durch die Arbeit von R. Conrad im hiesigen Institut bestätigt wurde. Eine wahre Absorption dürfte bisher noch nicht nachgewiesen worden sein.

Freiburg i. B., Math.-physikal. Institut der Universität, Mai 1927.

Elektronenaffinität einiger stabiler Moleküle bei höherer Temperatur.

Von **Giorgio Piccardi** in Florenz.

Mit 3 Abbildungen. (Eingegangen am 27. Mai 1927.)

Nach einer Zusammenfassung der Methoden, welche zur Messung der Ionisierungsspannung geführt haben, beschreibt der Verfasser eine Versuchsanordnung zur Messung der Elektronenaffinität stabiler Moleküle bei höherer Temperatur. — Der Verfasser hat acht Molekülarten qualitativ untersucht: quantitativ wurde die Messung für SO_2 und SeO_2 durchgeführt; er fand, daß SO_2 und SeO_2 Elektronenaffinitätspotentiale von 2,8 bzw. 2,3 haben.

I. Die Methode der Untersuchung der Ionisierungs- und Affinitätspotentiale.

a) Experimentelle Grundlage. Die von mir erdachte und angewandte Methode zur Bestimmung von Elektronenaffinitäts- und Ionisationspotentialen beruht auf einer experimentellen Grundlage: ich fasse das, was wir bisher über diese Methode veröffentlicht haben, zusammen, indem ich kurz die Grundlage und ihre Anwendungen auseinandersetze.

Die Spitze einer Flamme, die als eine vollkommen stationäre Erscheinung betrachtet werden kann, tritt durch ein dünnes Metalldrahtnetz und stößt gegen eine ebenfalls aus Metall bestehende Platte, die vermittelst eines Leiters mit dem Netz verbunden ist. Durch die Ungleichheit der Temperaturbedingungen an dem Netze und der Platte entsteht in diesem System ein elektrischer Gleichstrom. Eine besondere Potentialdifferenz ist an das System nicht angelegt.

Wird nun in die Flamme eine Atomart A eingeführt, die unter den bestehenden Bedingungen ionisierbar ist; d. h. welche fähig ist, Ionen A^+ und Elektronen auszuscheiden, so werden die Ionen sich auf die eine, und die Elektronen auf die andere Elektrode (Netz und Platte) entladen, die die Flamme einschließen.

Die Stromänderung, d. h. der Unterschied zwischen dem während des Durchgangs der Atomart A registrierten Wert und dem für die reine Flamme registrierten, mißt ohne weiteres die Zahl der Elektronen und der Ionen, d. h. der ionisierten Atome, die in einer Sekunde durch die Elektroden hindurchgehen.

Wenn wir noch die Zahl der neutralen Atome kennen, die in einer Sekunde durch die Elektroden gehen, so haben wir alle nötigen Daten,

um den Dissoziationsgrad der Atomart A, sowie die Gleichgewichtskonstante der Ionisierungsreaktion $A \rightleftarrows A^+ + e$ zu bestimmen.

$$X = 100 \cdot \frac{[A^+]}{[A]}, \qquad K = \frac{[A^+]\,[e]}{[A]} = \frac{[A^+]^2}{[A]} = \frac{[e]^2}{[A]}.$$

Der Strom, den wir erhalten, scheint durch das gleichzeitige Spiel der positiven und negativen Ladungen zu entstehen.

Wenn die Flamme nur positive oder negative Ladungen trägt, wird kein Strom hervorgebracht, wie folgende Tatsache ohne weiteres beweist: Legen wir in die Flamme unterhalb des Netzes als Elektronenquelle einen glühenden Platin- oder Iridiumdraht, entweder ungeschützt oder mit einem nichtflüchtigen Oxyd bedeckt, das viele Elektronen hervorbringen kann, so ist nicht die geringste Veränderung des Stromes zu bemerken [1]).

b) Bestimmung der Gleichgewichtskonstante. Die ersten Versuche sind mit der Flamme eines gewöhnlichen Bunsenbrenners ausgeführt worden [2]): In dem oberen Teile dieser Flamme, welcher am meisten homogen ist, bringt man zwei ebene und übereinander stehende Elektroden an; die untere besteht aus einem dünnen Netz aus Platindraht von 0,1 mm Dicke mit viereckigen Maschen von 4 mm Seite; die obere, eine Platte, ebenfalls aus Platin, von 15×20 mm Größe und von 0,1 mm Dicke. Die Entfernung der beiden Elektroden beträgt 6 bis 8 mm.

Zwischen die beiden Elektroden haben wir ein Spiegelgalvanometer von 160 Ohm innerem Widerstand eingeschaltet, das bei 2 m Entfernung den Ausschlag von 1 cm $= 2{,}475 \cdot 10^{-7}$ Ampere gibt. Dies Galvanometer dient als vollkommenes Amperemeter, da sein innerer Widerstand gegenüber demjenigen des Teiles der Flamme, die zwischen den Elektroden eingeschlossen ist (mehrere Tausend Ohm), nicht in Betracht kommt.

Der Versuch wird in folgender Weise ausgeführt:

Nachdem die Flamme in Wirksamkeit gesetzt ist, notiert man den Wert des durch die reine Flamme erzeugten Stromes; für die Bunsenflamme ist dieser Strom von der Ordnung 10^{-8} Ampere. Wenn die Flamme gut reguliert ist, so ist der von ihr erzeugte Strom vollkommen konstant.

---

[1]) Hiermit wird der Einwand vollständig hinfällig, den Prof. Hevesy kürzlich gegen diese Methode erhoben hat (Die seltenen Erden vom Standpunkt des Atombaues, Berlin 1927, S. 30).

Es ist demnach klar, daß unsere Methode keine Leitungsmethode ist; dies wird auch durch die Tatsache bewiesen, daß in gewissen Grenzen die Entfernung zwischen Netz und Kapsel keinen Einfluß auf die Stärke des Stromes hat.

[2]) L. Rolla e G. Piccardi, Rend. Linc. (6) **2** [2], 29, 1925.

Zu einer bestimmten Zeit führt man eine gewogene Menge des zu untersuchenden Metallsalzes in Form einer gewöhnlichen Perle in die Flamme ein, und registriert die neuen Stromwerte und ihre zeitlichen Änderungen. Sodann entfernt man die Perle aus der Flamme und bemerkt nun, daß der Strom auf seinen Anfangswert zurückkehrt.

Nachdem man so das Diagramm Strom–Zeit erhalten hat, bestimmt man die mittlere Ordinate, d. h. den totalen mittleren Strom; zieht man von diesem den durch die reine Flamme hervorgerufenen Strom ab, so erhält man den Mittelwert des Ionisierungsstromes, von dem aus man ohne weiteres zu den Werten $[A^+]$ und $[e]$ gelangt.

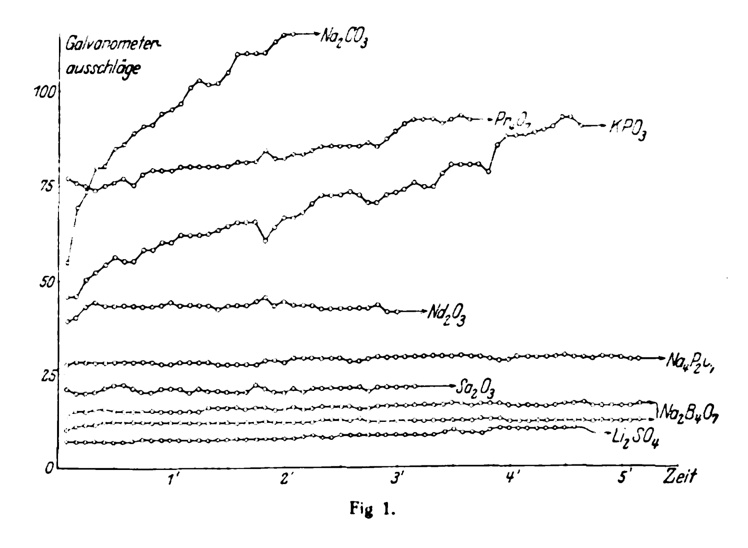


Fig 1.

Aus dem Gewichtsverlust der Perle und der Dauer des Versuches erhält man die Zahl der in die Flamme in einer Sekunde eingeführten Atome, die in der Praxis, unter den Bedingungen der Bunsenflamme, derjenigen der neutralen Atome gleich ist.

Aus allen diesen Daten erhält man ohne weiteres die Gleichgewichtskonstante.

Wenn wir das Salz des zu prüfenden Metalls richtig wählen, können wir eine ganz regelmäßige Verflüchtigung erhalten und folglich einen fast konstanten Strom für den ganzen Versuch. Bei diesen Salzen, die sich regelmäßig verflüchtigen, kann man leicht beweisen, daß die Gewichtsverluste in der gleichen Zeit gleich sind. Das hier angefügte Diagramm gibt einen Begriff von dem Gang des Stromes bei verschiedenen Salzen (Fig. 1).

c) Anwendbarkeit des Massenwirkungsgesetzes. Die Anwendbarkeit des Massenwirkungsgesetzes wird theoretisch auf kinetischem und thermodynamischem Wege gezeigt. Jedoch hat diese wichtige Hypothese, welche die Grundlage der Sahaschen Theorie bildet, bisher experimentell nur eine qualitative Bestätigung gefunden. Nach unserer Methode haben wir, als erste, eine direkte experimentelle quantitative Bestätigung geben können. Wir haben mehrere Reihen von Versuchen mit verschiedenen Metallen ausgeführt (Tabelle 1), in der bestimmten Absicht, die effektive Unveränderlichkeit der Gleichgewichskonstante K der Reaktion $A \rightleftarrows A_+ + e$ durch große Konzentrationsänderung nachzuweisen, indem wir für jede Serie die Temperatur- und die aerodynamischen Bedingungen konstant hielten [1]).

Tabelle 1.

Element	Salz	Atome pro Sekunde	Dissoziation %	K
Natrium	Na_2SiO_3	$3{,}44 \cdot 10^{15}$	$1{,}41 \cdot 10^{-1}$	$6{,}35 \cdot 10^{9}$
	$Na_2B_4O_7$	$4{,}50 \cdot 10^{16}$	$3{,}95 \cdot 10^{-2}$	$6{,}40 \cdot 10^{9}$
	„	$8{,}66 \cdot 10^{16}$	$2{,}66 \cdot 10^{-2}$	$6{,}10 \cdot 10^{9}$
	Na_2CO_3	$4{,}03 \cdot 10^{17}$	$3{,}80 \cdot 10^{-3}$	$6{,}03 \cdot 10^{9}$
	„	$5{,}14 \cdot 10^{17}$	$3{,}33 \cdot 10^{-3}$	$5{,}75 \cdot 10^{9}$
	Na_2SiO_3	$1{,}23 \cdot 10^{15}$	$1{,}25 \cdot 10^{-1}$	$1{,}90 \cdot 10^{9}$
	$Na_4P_2O_7$	$1{,}80 \cdot 10^{16}$	$1{,}12 \cdot 10^{-2}$	$2{,}20 \cdot 10^{9}$
	Na_2CO_3	$2{,}69 \cdot 10^{17}$	$7{,}35 \cdot 10^{-3}$	$1{,}44 \cdot 10^{9}$
	„	$4{,}07 \cdot 10^{17}$	$6{,}40 \cdot 10^{-3}$	$1{,}68 \cdot 10^{9}$
	$NaCl$	$4{,}36 \cdot 10^{18}$	$1{,}85 \cdot 10^{-3}$	$1{,}59 \cdot 10^{9}$
	$Na_2B_4O_7$	$4{,}18 \cdot 10^{16}$	$4{,}85 \cdot 10^{-2}$	$9{,}85 \cdot 10^{9}$
	„	$1{,}34 \cdot 10^{17}$	$2{,}67 \cdot 10^{-2}$	$9{,}67 \cdot 10^{9}$
Barium	$BaCl_2$	$2{,}02 \cdot 10^{16}$	$1{,}00 \cdot 10^{-1}$	$2{,}00 \cdot 10^{10}$
	„	$4{,}62 \cdot 10^{16}$	$6{,}60 \cdot 10^{-2}$	$2{,}00 \cdot 10^{10}$
	„	$8{,}93 \cdot 10^{15}$	$1{,}97 \cdot 10^{-1}$	$3{.}40 \cdot 10^{10}$
	„	$1{,}20 \cdot 10^{16}$	$1{,}55 \cdot 10^{-1}$	$2{,}88 \cdot 10^{10}$
	„	$3{,}21 \cdot 10^{16}$	$1{,}01 \cdot 10^{-1}$	$3{,}30 \cdot 10^{10}$
	„	$3{,}46 \cdot 10^{16}$	$5{,}67 \cdot 10^{-2}$	$1{,}10 \cdot 10^{10}$
	„	$5{,}75 \cdot 10^{16}$	$4{,}71 \cdot 10^{-2}$	$1{,}10 \cdot 10^{10}$
Lithium	Li_2SO_4	$1{,}55 \cdot 10^{16}$	$4{,}02 \cdot 10^{-3}$	$2{,}52 \cdot 10^{7}$
	„	$2{,}33 \cdot 10^{16}$	$3{,}55 \cdot 10^{-3}$	$2{,}93 \cdot 10^{7}$
	„	$5{,}53 \cdot 10^{16}$	$2{,}10 \cdot 10^{-3}$	$2{,}47 \cdot 10^{7}$
	„	$1{,}85 \cdot 10^{16}$	$8{,}48 \cdot 10^{-3}$	$1{,}31 \cdot 10^{8}$
	„	$2{,}56 \cdot 10^{16}$	$7{,}80 \cdot 10^{-3}$	$1{,}57 \cdot 10^{8}$
	„	$1{,}21 \cdot 10^{17}$	$3{,}27 \cdot 10^{-3}$	$1{,}34 \cdot 10^{8}$
	„	$6{,}99 \cdot 10^{15}$	$8{,}38 \cdot 10^{-3}$	$4{,}91 \cdot 10^{7}$
	„	$1{,}34 \cdot 10^{17}$	$1{,}86 \cdot 10^{-3}$	$4{,}66 \cdot 10^{7}$

[1]) L. Rolla e G. Piccardi, Rend. Linc. (6) **2** [2], 128, 1925.

Damit dieser Nachweis ganz erschöpfend sei, haben wir die Konzentrationen stark variiert, indem wir Versuche anstellten, nicht nur mit verschiedenen Anzahlen von Perlen, sondern auch mit verschiedenen Salzen desselben Elements.

Wie man sieht, ist die Konzentration der Natriumatome in der Flamme von einem Ausgangswert bis auf einen 3400 mal größeren variiert worden; es scheint uns also, daß der Beweis auf einer genügend großen Grundlage erbracht worden ist.

Übrigens haben wir bei unseren Versuchen immer die vollkommene Gültigkeit des Gesetzes unter den verschiedensten Bedingungen erkannt.

d) Berechnung der Ionisierungspotentiale. Nachdem wir so der vollkommenen Anwendbarkeit des Massenwirkungsgesetzes gewiß waren, konnten wir zu dem Werte der Ionisierungspotentiale gelangen, indem wir die Formel von van't Hoff, welche das Gesetz des beweglichen Gleichgewichts ausdrückt, anwendeten:

$$U = -RT^2 \cdot \frac{d \log . K}{dT}. \tag{1}$$

In unserem Falle ist U das Ionisierungspotential. Nun ist U von der Temperatur unabhängig, also können wir die Gleichung (1) wie folgt integrieren:

$$\log K_2 - \log K_1 = \frac{U}{R}\left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2}\right).$$

Auf diese Weise haben wir den Vorteil vor der von Saha abgeleiteten Formel, die chemische Konstante und etwaige konstante Koeffizienten auszuschalten, die ohne Aussicht auf Erfolg sehr schwer zu berechnen gewesen waren.

Mit der Anwendung dieser Formel ist es uns tatsächlich gelungen, die Ionisierungspotentiale des Natriums in Übereinstimmung mit den auf anderen Wegen gefundenen Werten zu ermitteln; wir haben es jedoch vorgezogen, anders vorzugehen, und zwar nach einer Methode, die vom experimentellen Gesichtspunkt aus sich als sehr einfach erweist und die es ermöglicht, schnell zu sehr genauen Resultaten zu gelangen; denn bei dieser Methode legt man kein Gewicht auf den effektiven Wert der Flammentemperatur, der immer schwer zu bestimmen ist und der in unserem Falle von zweifelhafter Bedeutung ist[1]).

[1]) L. Rolla e G. Piccardi, Rend. Linc. (6) **2** [2], 173, 1925.



Da U von der Temperatur unabhängig ist, so erhält man, wenn man (1) integriert, das folgende lineare Gesetz

$$\log K = -\frac{U}{RT} + C, \tag{2}$$

wo C eine Integrationskonstante ist.

Wenn wir durch zwei verschiedene unter denselben Bedingungen ausgeführte Versuche die Werte von $\log K$ für zwei Elemente mit bekannten Potentialen bestimmen, so können wir die Koeffizienten von (2), und zwar $-\frac{1}{RT}$ und C, ermitteln, die für diese bestimmten Bedingungen gelten. Wir können dann die Ionisierungspotentiale von jedem Element finden, indem wir einfach den $\log K$ unter den gleichen Bedingungen bestimmen.

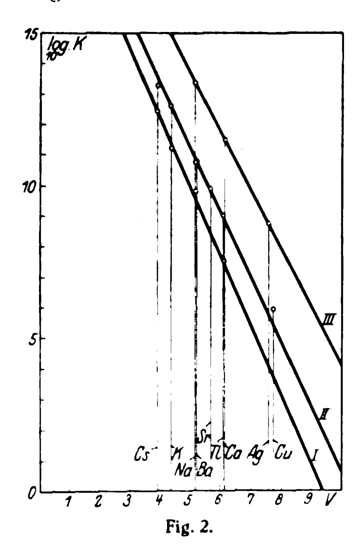


Fig. 2.

Unsere Erfahrung hat vollkommen bewiesen, daß die Beziehung zwischen V (Ionisierungspotential) und $\log K$ eine lineare ist, die aus der Fig. 2 und folgender Tabelle 2 hervorgeht.

Tabelle 2.

I.

Element	V	$\log K$
Cs . . .	3,89	12,628
K . . .	4,32	11,350
Na . . .	5,13	9,793
Tl . . .	6,04	7,487

II.

Element	V	$\log K$
Cs . . .	3,89	13,270
K . . .	4,32	12,624
Na . . .	5,13	10,807
Ba . . .	5,19	10,812
Sr . . .	5,67	9,923
Tl . . .	6,04	8,982
(Cu . . .	7,69	5,905)

III.

Element	V	$\log K$
Na . . .	5,13	13,403
Ca . . .	6,09	11,498
Ag . . .	7,54	8,772

[Der Wert des Kupfers ist aus verschiedenen Gründen (Alkalispuren und unvollständige Dissoziation der Moleküle) wenig zuverlässig.]

Die drei Geraden haben wir unter verschiedenen aerodynamischen sowie Temperaturbedingungen der Flamme erhalten. Der Richtungs-

koeffizient der Ionisierungsgeraden ist $-\frac{1}{RT}$; wenn wir jedoch U in Volt anstatt in Kalorien ausdrücken, so haben wir:

$$\operatorname{tang}\alpha = -\frac{96\,500 \text{ Coulomb}}{4{,}186 \text{ Joule } R \,.\, T} = -\frac{23052}{RT},$$

und wenn wir Dezimallogarithmen einführen:

$$\operatorname{tang}\alpha = -\frac{23052}{4{,}571 \,.\, T}.$$

Wenn wir nun den Wert von $\operatorname{tang}\alpha$ berechnen, indem wir in der obigen Formel den Wert der Flammentemperatur einsetzen (ein Wert, der nur annähernd bestimmt werden kann) und ihn mit dem durch die beiden experimentellen Bestimmungen gewonnenen Wert vergleichen, so finden wir, daß die beiden Werte praktisch einander gleich sind: das bestätigt die Zuverlässigkeit der angewandten Methode.

e) Einfluß der Säureradikale. Wir haben flüchtige Salze in die Flamme eingeführt, um Metallatome zu erhalten. Vom experimentellen Gesichtspunkt aus wirkt tatsächlich das verflüchtigte Salz bei so hoher Temperatur oft so, als ob nur das Metallatom vorhanden wäre.

Die sauren Moleküle und die Atome, die aus der Zerstörung des Säureradikals entstehen können, bringen unter gewissen Bedingungen keine merkliche Wirkung hervor, sei es in Hinsicht auf die Ionisation oder in Hinsicht auf die Elektronenaffinität.

In dem Falle der Ionisation haben die Atome (J, Cl, S, O usw.) und die Moleküle (CO_2, SO_2, MoO_3 usw.), die aus der Zerstörung des Anions entstehen können, sehr hohe Ionisierungspotentiale, gewöhnlich über 10 Volt, so daß der Strom, den sie hervorbringen können, gar nicht bemerkbar ist.

In dem Falle der Elektronenaffinität haben diese Atome und diese Moleküle so kleine Affinitätspotentiale, daß die von ihnen erzeugte Stromverminderung in den meisten Fällen wohl bemerkbar, aber (gegenüber der Zunahme, die durch die Ionisierung der Metallatome verursacht wird) unbedeutend ist.

Deshalb rührt der beobachtete Strom wesentlich allein von den Ionisationsprodukten der Metallatome her.

Diese Tatsache wurde übrigens schon von Arrhenius[1]) und von anderen (Wilson usw.) viel später, anläßlich der elektrischen Leitfähigkeit der Salzflammen, beobachtet:

---

[1]) S. Arrhenius, Wied. Ann. **43**, 18, 1891.



Die elektrische Leitfähigkeit der salzgetränkten Flammen ist von der Natur der Säureradikale des verflüchtigten Salzes unabhängig.

Es ist zu bemerken, daß die Unabhängigkeit des Stromwertes von der Natur der Säureradikale, wenigstens im Falle unseres Verfahrens, nur für gewisse Salze und unter gewissen Temperaturbedingungen sicher ist, z. B. für Salze von Alkalimetallen in der Bunsenflamme.

Nach unserer Methode und in einer kälteren Flamme ist die Wirkung des Anions von Salzen, deren Metalle höhere Ionisierungspotentiale haben, nicht zu vernachlässigen, da diese Wirkung auch neben der der Metalle vorherrschend sein könnte.

f) Ionisierungspotentiale der Elemente der seltenen Erden. Da die nach der geschilderten Methode gewonnenen Resultate zuverlässig sind, haben wir unsere Versuche auf die Gruppe der Elemente der selten Erden[1]) ausgedehnt, für die es bisher nicht möglich war, die Ionisierungspotentiale zu bestimmen, sei es wegen der Schwierigkeit der Verdampfung ihrer Metalle und Oxyde, sei es wegen ihrer außerordentlich komplizierten Spektren.

Da die Bunsenflamme zu kalt ist, um die Oxyde der seltenen Erden zu verflüchtigen, haben wir eine Flamme von Leuchtgas und Sauerstoff angewendet, die mit der nötigen Vorsicht vollständig stationär gemacht worden war.

Wir haben das feine Platinnetz durch ein Netz aus reinen Iridiumdrähten (von 0,6 mm Durchmesser) ersetzt und die Platte durch eine dicke Platinkapsel, deren umgebogene Ränder von massiven Messingringen umschlossen waren, die sie durch metallische Leitung stark abkühlten.

Bei unserem Verfahren wurden die Iridiumdrähte zur Weißglut, und der von der Flammenzunge getroffene Punkt der Kapsel bis zur hellgelben Farbe erhitzt.

Der Richtungskoeffizient der Ionisierungsgerade ist durch die Versuchsdaten von Na und Ca, die unter diesen Bedingungen erhalten waren, bestimmt (Tabelle 3:

Tabelle 3.

	$\log K$	V
Na . . .	13,403	5,13
Ca . . .	11,498	6,09

[1]) L. Rolla e G. Piccardi, Rend. Linc. (6) **3** [1], 410, 1926.

Hieraus erhält man

$$\operatorname{tang} \alpha = \frac{13,403 - 11,498}{5,13 - 6,09} = -1,98,$$

in vollkommener Übereinstimmung mit dem Werte, der aus der Flammentemperatur berechnet war (etwas niedriger als die Temperatur des Schmelzpunktes des Iridiums, d. h. 2300° C).

Wenn man, in der Tat, in die Formel $\operatorname{tang} \alpha = -\frac{23052}{4,571 \, . \, T}$ den Wert 2300° + 273° einsetzt, so erhält man einen etwas geringeren Wert — 1,96; für den Wert 2250° + 273°, einen etwas höheren Wert — 2,00, als den durch das Experiment gewonnenen. Die Übereinstimmung ist vollkommen.

Die Untersuchungen mit den Elementen, die so schwer zu verflüchtigende Oxyde bilden, sind äußerst schwierig und es bedarf großer Übung, um sie genau auszuführen. Man muß diese Oxyde bei einer noch höheren Temperatur als derjenigen des Versuches verglasen, doch dies ist nicht immer möglich; denn manchmal schmilzt der Iridiumdraht, ohne daß das Oxyd auch nur den Beginn des Schmelzens zeigt.

Manchmal verflüchtigt das verglaste Oxyd gar nicht oder in so kleiner Menge, daß es auch nicht durch die Mikrowage festzustellen ist; es liefert dann keinen Strom, der von dem von der Flamme hervorgebrachten zu unterscheiden wäre.

Indessen ist es uns gelungen, die Ionisierungspotentialen von sieben Elementen dieser Gruppe zu bestimmen. Die Resultate sind in folgender Tabelle 4 zusammengestellt:

Tabelle 4.

Element	Oxyd	Gewichtsverlust pro Sekunde	Stromzunahme $1^0 = 2,475 \, . \, 10^{-7}$ Amp.	Atome pro Sekunde	Elektronen pro Sekunde	K	log K	V
La	La_2O_3	$2,06 \, . \, 10^{-6}$	123,68	$8,10 \, . \, 10^{15}$	$1,93 \, . \, 10^{14}$	$4,60 \, . \, 10^{12}$	12,662	5,49
Ce	CeO_2	$5,53 \, . \, 10^{-6}$	7,61	$1,92 \, . \, 10^{16}$	$1,18 \, . \, 10^{13}$	$7,35 \, . \, 10^{9}$	9,866	6,91
Pr	Pr_4O_7	$2,34 \, . \, 10^{-6}$	72,25	$8,38 \, . \, 10^{15}$	$1,12 \, . \, 10^{14}$	$1,51 \, . \, 10^{12}$	12,178	5,76
Nd	Nd_2O_3	$1,26 \, . \, 10^{-6}$	15,88	$4,50 \, . \, 10^{15}$	$2,48 \, . \, 10^{13}$	$1,36 \, . \, 10^{11}$	11,133	6,31
Sa	Sa_2O_3	$1,23 \, . \, 10^{-6}$	8,07	$4,23 \, . \, 10^{15}$	$1,26 \, . \, 10^{13}$	$3,77 \, . \, 10^{10}$	10,576	6,55
Gd	Gd_2O_3	$1,24 \, . \, 10^{-6}$	6,16	$4,12 \, . \, 10^{15}$	$9,61 \, . \, 10^{12}$	$2,55 \, . \, 10^{10}$	10,406	6,65
Tb	Tb_4O_7	$2,66 \, . \, 10^{-6}$	2,40	$8,53 \, . \, 10^{15}$	$3,75 \, . \, 10^{12}$	$1,63 \, . \, 10^{10}$	10,212	6,74
Dy	Dy_2O_3	$1,48 \, . \, 10^{-6}$	1,50	$4,76 \, . \, 10^{15}$	$2,34 \, . \, 10^{12}$	$1,15 \, . \, 10^{10}$	10,060	6,82
Yb	Yb_2O_3	$1,04 \, . \, 10^{-6}$	2,16	$2,79 \, . \, 10^{15}$	$3,35 \, . \, 10^{12}$	$3,95 \, . \, 10^{9}$	9,582	7,06

Für die Berechnung der Zahl der Atome haben wir angenommen, daß das verflüchtigte Oxyd vollständig in Metall und Sauerstoff getrennt sei, und daß dieser Metalldampf einatomig sei bei der Temperatur von

2300° C und unter den Bedingungen äußerster Verdünnung, in welcher er sich in der Flamme befindet.

Diese Annahme wird durch die Tatsache bestätigt, daß die beobachteten Flammen ein Linienspektrum aussenden.

Da somit die bei der Gruppe der seltenen Erden vorliegende Lücke teilweise ausgefüllt war, haben wir die Kurve gezeichnet, die die Ionisierungspotentiale als Funktion der Ordnungszahl darstellt, indem wir alle bekannten in der Literatur vorhandenen Werte benutzten. Die Kurve, die viele interessante Eigenschaften aufweist, zeigt, daß das Ionisierungspotential diejenige Größe ist, die sich am besten dazu eignet, das periodische System der Elemente darzustellen[1]).

g) *Bestimmung der Affinitätspotentiale.* Wenn ein neutrales Atom Elektronenaffinität hat und es findet die Reaktion statt:

$$\text{neutrales Atom} + \text{Elektron} \rightleftarrows \text{negative Ionen},$$

so wird die oben beschriebene Methode anwendbar sein, nur müssen wir anstatt einer Zunahme eine Abnahme des Stromes beobachten[2]).

In bezug auf unsere experimentelle Anordnung ist die beobachtete Reaktion:

$$A \rightleftarrows \bar{A} - \ominus, \quad \text{d. h.} \quad A \rightleftarrows \bar{A} + \oplus.$$

Im Falle der Ionisation, d. h. der Reaktion $A \rightleftarrows \overset{+}{A} + \ominus$, beobachtet man einen Strom in einer gewissen Richtung; im Falle der Reaktion $A \rightleftarrows \bar{A} + \oplus$ hingegen einen Strom in einer entgegengesetzten Richtung. *Man bemerke gut, ob es sich wirklich um einen Strom in entgegengesetzter Richtung handelte und nicht um eine einfache Verminderung des Stromes*, wie man auf den ersten Blick glauben könnte: Im Falle einer Leitungsmethode offenbart sich die Elektronenaffinität durch einfaches Einfangen der Elektronen und somit durch eine Verminderung der Flammenleitung; bei unserer Methode zeigt sich die Elektronenaffinität durch einen entgegengesetzten Strom und *das Galvanometer kann nicht nur auf Null zurückgehen, sondern noch darüber hinaus.*

Dies beweist noch einmal, daß unsere Methode keine Leitungsmethode ist.

Die Gleichgewichtskonstante wird im Falle der Elektronenaffinität sein

$$K = \frac{[\bar{A}]\,[\oplus]}{[A]} = \frac{[\bar{A}]^2}{[A]} = \frac{[\oplus]^2}{[A]}$$

---

1) L. Rolla e G. Piccardi, Gazz. chim. ital. **56**, 512, 1926.

2) G. Piccardi, Rend. Linc. (6) **8** [1], 413, 1926.

und wenn wir die van 't Hoffsche Formel anwenden, erhalten wir

$$\log K = \frac{U}{RT} + C.$$

Wenn nun $U = 0$ ist, oder wenn die Affinität gleich Null ist, haben wir $\log K = 0$; demnach muß $C = 0$ sein; wenn wir schließlich U in Volt ausdrücken und die Dezimallogarithmen einführen, haben wir:

$$\log . K = \frac{23\,052}{4{,}571 \,.\, T} \cdot U. \qquad (3)$$

Die Affinitätslinie ist also eine Gerade die durch den Koordinatenanfang hindurchgeht und deren Richtungskoeffizient gleich und entgegengesetzt demjenigen der entsprechenden Ionisierungsgeraden ist. Da wir den Wert der Flammentemperatur kennen, genügt die obige Formel, um den Wert U aus einer einzigen Bestimmung von $\log K$ abzuleiten.

h) Elektronenaffinitätspotentiale der J- und Br-Atome. Wir haben nach der beschriebenen Methode die Elektronenaffinitätspotentiale der J- und Br-Atome bestimmt, indem wir unter denselben Bedingungen arbeiteten wie bei der Bestimmung der Ionisierungspotentiale der seltenen Erden. Unter jenen Bedingungen fanden wir $\operatorname{tang} \alpha = -1{,}98$; in unserem Falle wird $\operatorname{tang} \alpha = +1{,}98$ und also: $\log K = U \,.\, 1{,}98$ sein.

Um dås Jod und das Brom in die Flamme zu bringen, haben wir flüssige organische Verbindungen mit niedrigem Siedepunkt benutzt, das Äthylbromid und das Methyljodid, deren Dämpfe von dem Sauerstoffstrom fortgetragen wurden, der die Flamme selbst nährt. Wir haben so die Unregelmäßigkeit der Verdampfung, sowie die mögliche Kondensation des Jods und des Broms in irgend einem Teile des Apparats vermieden.

Die erhaltenen Resultate sind, wie aus Tabelle 5 hervorgeht, in der Tat vorzüglich:

Tabelle 5.

	Gewichtsverlust pro Sekunde	Stromverminderung	Atome pro Sekunde	Elektronen pro Sekunde	K
Jod 1 . . .	$1{,}78 \,.\, 10^{-4}$	2,00	$8{,}74 \,.\, 10^{17}$	$3{,}12 \,.\, 10^{12}$	$1{,}11 \,.\, 10^{7}$
2 . . .	$7{,}77 \,.\, 10^{-4}$	4,20	$3{,}28 \,.\, 10^{18}$	$6{,}24 \,.\, 10^{12}$	$1{,}18 \,.\, 10^{7}$
3 . . .	$5{,}16 \,.\, 10^{-4}$	3,80	$2{,}18 \,.\, 10^{18}$	$5{,}93 \,.\, 10^{12}$	$1{,}59 \,.\, 10^{7}$
4 . . .	$4{,}53 \,.\, 10^{-4}$	3,20	$1{,}91 \,.\, 10^{18}$	$4{,}99 \,.\, 10^{12}$	$1{,}30 \,.\, 10^{7}$
5 . . .	$4{,}47 \,.\, 10^{-4}$	3,00	$1{,}89 \,.\, 10^{18}$	$4{,}68 \,.\, 10^{12}$	$1{,}16 \,.\, 10^{7}$
6 . . .	$4{,}44 \,.\, 10^{-4}$	3,00	$1{,}88 \,.\, 10^{18}$	$4{,}68 \,.\, 10^{12}$	$1{,}16 \,.\, 10^{7}$
K (mittel) $= 1{,}25 \,.\, 10^{7}$, $\log K = 7{,}093$, $U = 3{,}58$ Volt $= 82\,000$ cal.					
Brom 1 . . .	$5{,}32 \,.\, 10^{-4}$	5,5	$2{,}62 \,.\, 10^{18}$	$8{,}59 \,.\, 10^{12}$	$2{,}82 \,.\, 10^{7}$
2 . . .	$4{,}70 \,.\, 10^{-4}$	5,3	$2{,}32 \,.\, 10^{18}$	$8{,}28 \,.\, 10^{12}$	$2{,}90 \,.\, 10^{7}$
3 . . .	$5{,}20 \,.\, 10^{-4}$	5,5	$2{,}57 \,.\, 10^{18}$	$8{,}59 \,.\, 10^{12}$	$2{,}86 \,.\, 10^{7}$
K (mittel) $= 2{,}86 \,.\, 10^{7}$, $\log K = 7{,}456$, $U = 3.76$ Volt $= 87\,000$ cal.					

In Anbetracht der Temperatur- und Verdünnungsbedingungen, unter denen sich das Jod in der Flamme befindet, haben wir ohne weiteres das eingeführte Jod als atomiges Jod betrachtet. Beim Brom ist der Fall weniger einfach und man muß eine kleine Korrektur vornehmen[1]).

Jedenfalls stimmen die erhaltenen Werte in sehr befriedigender Weise mit denen überein, die von anderen Beobachtern erhalten waren, 82 000 cal bei Jod und 86 000 cal bei Brom.

Diese Übereinstimmung ist aus folgenden Gründen sehr bemerkenswert: Der Proportionalitätskoeffizient, der $\log K$ und V verbindet, kann, sei es auf Grund der Flammentemperaturen $\left(+\frac{23\,052}{4{,}571\,.\,T}\right)$, sei es auf Grund zweier experimenteller Bestimmungen von $\log K$, für zwei Elemente mit bekannten Potentialen $\left(\frac{\log K_2 - \log K_1}{V_1 - V_2}\right)$ bestimmt werden.

Die in der einen oder anderen Weise gefundenen Werte stimmen fast immer überein. Natürlich muß diese Übereinstimmung immer festgestellt werden, denn, wenn auch das von uns ermittelte K nicht die effektive Gleichgewichtskonstante wäre, sondern diese mit einem konstanten Koeffizienten multipliziert (was auch wahrscheinlich ist), so würde man den konstanten Koeffizienten immer eliminieren, wenn man den Unterschied der beiden $\log K$ nimmt. Doch würde man diesen Koeffizienten in der Verbindung

$$\log K = \frac{23\,052}{4{,}571\,.\,T} \cdot U$$

nicht eliminieren können, die wir bei der Berechnung der Affinitätspotentiale gebraucht haben, und der U-Wert würde ein anderer sein.

Da die von uns präzisierten Werte mit denen auf anderen Wegen erhaltenen, übereinstimmen, müssen wir annehmen, daß, wenn es sich nicht um eine zufällige numerische Übereinstimmung handelt, das von uns gefundene K die effektive Gleichgewichtskonstante ist.

II. Die Elektronenaffinität einiger stabiler Moleküle bei hoher Temperatur.

Jede Atomart zeigt ihren Charakter (elektropositiv oder elektronegativ) außer durch die Gesamtheit ihrer chemischen Eigenschaften, durch den Wert von zwei besonderen Größen, die untereinander eng verbunden sind, deren Zusammenhang jedoch vom quantitativen Standpunkt

---

[1]) G. Piccardi, Rend. Linc. (6) **3** [1], 566, 1926.

aus vollständig unbekannt ist: das Ionisierungspotential und das Elektronenaffinitätspotential.

Man kann annehmen, daß auch ein Molekül (entweder ein Radikal oder irgend ein Atomkomplex) gleich den einfachen Atomen den ihm eigentümlichen Charakter durch den Wert der beiden obenerwähnten Größen zeigen kann. Wir erinnern hierbei daran, daß man auch bei den Molekülen sowohl die Erscheinung der Ionisation als auch die der Elektroaffinität experimentell feststellen kann und daß es auch in manchen Fällen möglich ist, die Werte der bezüglichen Potentiale zu bestimmen.

Es ist uns nun vollkommen unmöglich, der Ionisation einen theoretischen und physikalischen Sinn zu geben, und somit die eventuell erhaltenen numerischen Werte zu benutzen, weil uns eine genaue Kenntnis des Molekularbaues fehlt.

Hingegen ist es möglich die Bedeutung der Elektronenaffinität zu erkennen, wenn wir bedenken, daß die Verwandlung eines Moleküls in ein negatives Ion seinen inneren Bau und seine besonderen inneren Kräfte, die uns vollständig unbekannt sind, nicht beeinflußt, sondern nur die äußere Resultante dieser Kräfte. In einem solchen Falle befinden wir uns nicht gegenüber einem Quantenproblem, das man auf demselben Wege lösen kann, wie Franck[1]), wo es sich um die Elektronenaffinität der Atome handelt:

Man kann also das Molekül, das Elektronenaffinität hat, als einen Kern betrachten, der ein Quantenfeld von anziehenden Kräften um sich erzeugt.

Ein freies Elektron kann von diesem Molekül angezogen werden und gezwungen sein, sich in einer bestimmten Bahn zu bewegen; man kann auch annehmen (wie im Falle der Atome), daß praktisch nur die Grundbahn besteht.

Die Affinitätspotentiale zu bestimmen, heißt also die Arbeit bestimmen, die das Elektron leistet, um aus dem Unendlichen auf die Grundbahn überzugehen.

Da keine Kenntnis des inneren Baues der Moleküle erforderlich ist, weil diese als einfache Anziehungszentren betrachtet werden, so hat das Affinitätspotential eine vollkommene physikalische und theoretische Bedeutung.

Obgleich man seit langer Zeit genau weiß, daß die Elektronen von den Molekülen einiger Gase eingefangen werden und obgleich die Kenntnis

[1]) J. Franck, ZS. f. Phys. 5, 428, 1921.

dieser Affinitätswerte von physikalischem Standpunkte aus von großem Interesse sein kann (wir fügen hinzu, daß dies auch vom chemischen Standpunkt aus von großer Bedeutung ist, denn die Werte können für viele chemische Probleme, hauptsächlich für die der Valenz und Koordination wichtig sein), so ist doch bis heute keine quantitative Bestimmung zu Ende geführt worden.

Wir haben eine Untersuchung über diese Werte angestellt, indem wir Messungen über stabile Moleküle ausgeführt haben und bei hoher Temperatur arbeiteten, um aus der oben beschriebenen Flammenmethode Nutzen zu ziehen, die schon dazu gedient hatte, die Affinität der Br- und J-Atome für die Elektronen zu bestimmen.

Die Arbeit bei hoher Temperatur bringt auch den Vorteil mit sich, die Bildung „großer Ionen" zu vermeiden, deren Vorhandensein die Untersuchung über den Wert der Elektroaffinität außerordentlich stören würde.

Wir bemerken zuletzt noch, daß vom experimentellen Standpunkt aus die Ionisierungspotentiale gegenüber dem der Elektronenaffinität im Nachteil sind.

Die Werte der Ionisierungspotentiale der bis heute bekannten Moleküle liegen gewöhnlich zwischen 9 und 15 Volt (oder in Kalorien ausgedrückt: die Ionisationswärmen liegen zwischen den äußerst hohen Werten von 207 000 und 345 000 cal). Nun sind die Dissoziationswärmen der stabilsten Moleküle, die uns bekannt sind, sicher niedriger, als der kleinste dieser Werte; d. h. wenn diese Erscheinung allgemein ist und wenn die gefundenen Potentialwerte zuverlässig sind, so ist es praktisch vielleicht nicht möglich, ein Molekül durch Temperaturwirkung zu ionisieren, denn es wird sich weit früher in Atome zersetzen, ehe es die für die Ionisation als nötig angenommene Temperatur erreicht.

Diese sonderbare Tatsache, die, wenn sie auch nicht in allen, so doch in den meisten Fällen zutrifft, kann sowohl vom spektroskopischen wie vom astrophysikalischen Standpunkt aus von bedeutender Wichtigkeit sein.

a) Elektronenaffinität des Schwefeldioxyds. Wir haben früher gesehen, daß im Falle der Elektronenaffinität:

$$\log K = \frac{23\,052}{4{,}571 \, . \, T} \cdot U$$

ist. Wenn man den Wert der Flammentemperatur kennt, genügt die beschriebene Formel, um den U-Wert zu finden, falls $\log K$ auf experimentellem Wege bekannt ist. Vom theoretischen Standpunkt aus würde diese Methode vorzüglich sein, denn sie führt ohne weiteres zu einer

absoluten Messung, im Gegensatz zu der für die Ionisierungspotentiale früher angewandten, wo man die Konstante C und die Temperatur T eliminieren mußte, und zwar mit Hilfe zweier experimenteller Bestimmungen von $\log K$ für zwei Elemente mit bekannten Ionisierungspotentialen (und somit einen Wert durch Vergleichen mit zwei anderen bestimmen mußte).

Vom praktischen Standpunkt aus ist die Sache ziemlich gleichgültig. Wir wissen jedoch, daß es eine höchst schwierige Aufgabe ist, die Mitteltemperatur der Flamme mit jener Genauigkeit zu bestimmen, die die Formel in unserem besonderen Falle erheischt.

Wenn es ausgeschlossen ist, daß die Temperatur eines oder weniger Punkte die Mitteltemperatur der Flamme bilden kann, also wenn daher die Thermoelemente und Pyrometer ausscheiden (die übrigens bei der von uns verwendeten Flammentemperatur nicht anwendbar sein würden, da diese weit höher ist als der Schmelzpunkt des Platin), so würde nichts weiter übrigbleiben, als sich der optischen Methode zu bedienen oder, wenn wir die Flamme als schwarzen Körper betrachten, Strahlungsgesetze anzuwenden.

Wir haben es vorgezogen, als Mitteltemperatur der Flamme diejenige anzunehmen, die sich durch Anwendung der Formel (3) in dem Falle ergibt, daß es sich um ein Element handelt, für das U gut bekannt ist, und $\log K$ experimentell zu bestimmen.

Zu diesem Zwecke haben wir Jod benutzt, dessen U-Wert (3,58 Volt) man auf drei verschiedenen Wegen gefunden hat[1]).

So gebraucht man eine gleichzeitig absolute und vergleichende Methode, denn wenn man T zwischen den beiden Gleichungen

$$\log K_{SO_2} = \frac{U_{SO_2}}{RT} \quad \text{und} \quad \log K_J = \frac{U_J}{RT}$$

eliminiert, so erhält man die Gleichung:

$$\frac{\log K_J}{\log K_{SO_2}} = \frac{U_J}{U_{SO_2}},$$

die in jedem Falle, welches auch immer der Wert von T sei, den genauen Wert der gesuchten Affinität geben kann.

Die Elektroaffinitätsversuche, die nach unserer Flammenmethode ausgeführt sind, sind unendlich schwieriger als die Ionisierungsversuche;

[1]) W. Gerlach und F. Groman, ZS. f. Phys. **18**, 239, 1923; G. Piccardi, Rend. Linc. (6) **3** [1], 413, 1926.



da der kleine Affinitätsstrom leicht durch einen etwa auftretenden Ionisierungsstrom übertroffen werden kann.

Für unseren Zweck ist es unerläßlich, in die Flamme vollständig reine Substanzen einzuführen, d. h. solche, die frei sind von jedweder Spur von Elementen oder Verbindungen, die in irgend einer Weise den Stromwert beeinflussen können, besonders von Elementen, die niedrigere Ionisierungspotentiale haben, z. B. Alkalimetallen.

Die Luft des Arbeitsraumes muß möglichst frei von Rauch, Dampf und allem Staub sein; der Rauch einer Zigarette, der gegen die Flamme geblasen wird, genügt, um einen Stromzuwachs anstatt einer Verminderung zu bewirken; die in die Flamme geratenden Staubteilchen verursachen einen kleinen Spritzer von Natrium und Calcium, der das Galvanometer heftig zum Ausschlagen bringt; wenn viel Staub vorhanden ist, ist es bei sehr kleinen Stromverminderungen vollständig unnötig, das Galvanometer zu beachten.

Um aus diesen Gründen die Flamme vollständig rein zu erhalten, muß sie auch absolut konstant bezüglich Geschwindigkeit, Zusammensetzung und Temperatur sein, d. h. ihre aerodynamischen Bedingungen sind auf das genaueste zu überwachen. Wir haben mit Hilfe eines Präzisionsmanometers den Druck des Leuchtgases auf $^1/_5$ mm reguliert (als Manometerflüssigkeit diente Petroleum); für Sauerstoff haben wir die Regulierung automatisch bewerkstelligt, indem wir zwei Druckkammern zu 70 Litern Gehalt benutzten (wie bei früheren Experimenten) und ein Wasserventil.

Da es in jedem Falle wünschenswert ist, obgleich es sich um eine Mitteltemperatur handelt, daß die Flamme möglichst homogen sei, haben wir die Größe der Gebläsekammern und die Ausströmungsgeschwindigkeit der verbrennenden und der brennbaren Gase berechnet für den Fall, daß die Flamme zischt anstatt still zu brennen, d. h. daß sie eine sehr dichte Reihe von Explosionen durchläuft, die die Bildung und die Beständigkeit begrenzter Zonen, mit sehr verschiedenen Temperaturen, verhindern.

Für einige Messungen der Schwefeldioxydaffinität haben wir bekannte Mengen von reinem und trockenem, unter Quecksilber aufgefangenen Schwefelwasserstoff in die Flamme gebracht. Wir haben hierbei beobachtet, daß reiner und trockener Schwefelwasserstoff das gut gereinigte, trockene und von fremden Metallen freie Quecksilber nur in einer relativ langen Zeit, d. h. erst in ungefähr einer Stunde schwärzt.

In unserem Falle blieben der Schwefelwasserstoff und das Quecksilber nicht länger als 5 Minuten in Berührung, und die Schwärzung (oder der Schwefelverlust) war ganz unbedeutend.

Wir haben anstatt des zu den Ionisierungsversuchen gebrauchten Messinggebläses ein vollständig aus Quarz und Glas hergestelltes benutzt, und, soweit es möglich war, haben wir auch Gummileitungen vermieden und durch gelötetes Glas ersetzt.

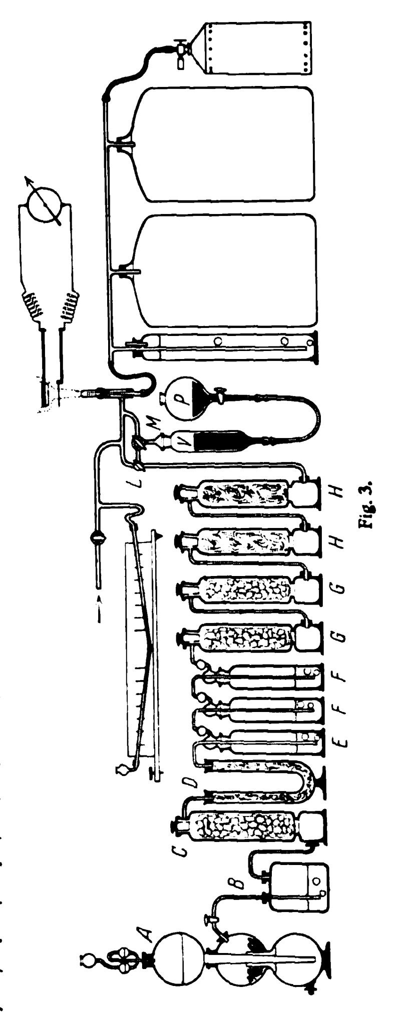


Fig. 3.

Um die Elektronenaffinität des Schwefeldioxyds festzustellen, haben wir — wie schon gesagt — bekannte Mengen von Schwefelwasserstoff in die Flamme gebracht, der in der an Sauerstoff reichen Flamme selbst sofort in Wasser und Schwefeldioxyd oxydiert wurde. Wir waren übrigens in Zweifel, ob nicht die Einführung von wenn auch kleinen Mengen von Brenngas, wie Schwefelwasserstoff, in die Flamme Temperaturveränderungen hervorrufen könnte (die nicht zu kontrollieren gewesen sein würden) und folglich den Affinitätswert etwas verändert haben könnte.

Wir haben dann die Versuche mit inertem Gas wiederholt, d. h. direkt mit Schwefeldioxyd. Die erhaltenen Resultate sind untereinander gleich; das beweist, daß das Volumen des verwendeten aktiven Gases klein genug war im Verhältnis zu dem Volumen der in der Flamme reagierenden Gase, um deren Bedingungen nicht erheblich zu verändern. Dies beweist außerdem, daß der gefundene Wert vollkommen zuverlässig ist.

Der experimentelle Apparat, den wir für Schwefelwasserstoff benutzt haben, wird in Fig. 3 schematisch wiedergegeben.

Der in einem Kippschen Apparat (A) entwickelte Schwefelwasserstoff wird in Wasser gewaschen (B) und über Calciumchlorid (C) oberflächlich getrocknet und tritt in ein U-Rohr ein, das mit auf Glaswolle verstreutem Jod gefüllt ist; dann wird er zuerst wieder in Wasser (E) und darauf in einer mit Natriumsulfid gesättigten Lösung (F) gewaschen

und zuletzt über Calciumchlorid (*G*) und Phosphorsäureanhydrid (*H*), das auf Glaswolle verstreut ist, getrocknet.

Der so vorbereitete Schwefelwasserstoff wird vermittelst der Hähne *L* und *M* und durch Tieferstellung des Quecksilbertrichters *P* von einem festen höheren Niveau auf ein niedrigeres in das gemessene Gefäß *V* eingeführt.

Sobald das Quecksilber den niedrigeren Punkt erreicht und um 1 mm überschritten hat, hört die Gasentwicklung automatisch auf; der kleine Drucküberschuß wird sofort durch Drehen des Hahnes *M*, durch den das Gefäß abgeschlossen wird, behoben.

So hat man in weniger als einer Minute ein bekanntes Volumen reinen trockenen Schwefelwasserstoffs, und zwar unter bekannten Temperatur- und den Druckbedingungen zur Verfügung, um ihn in die Flamme einzuführen.

Nachdem man dann den Trichter *P* wieder auf das höhere Niveau gebracht hat, wird die Flamme entzündet, und man notiert, wie gewöhnlich den von der Flamme allein erzeugten Stromwert; dann öffnet man die Hähne *L* und *M* und läßt den Schwefelwasserstoff in das nach dem Gebläse strömende Gas fließen und notiert wie gewöhnlich den neuen Stromwert. Das obere Niveau ist so eingerichtet, daß das Quecksilber automatisch zum Stillstand gebracht wird, wenn es vollständig aus dem Gefäß *V* entfernt ist, d. h. am Hahn *M* angelangt ist.

Die Messung ist beendet und nach einer Minute kann man einen neuen Versuch beginnen.

Bei den Experimenten mit Schwefeldioxyd ist das Quecksilber durch eine mit Schwefeldioxyd gesättigte wässerige Lösung ersetzt worden; das Schwefeldioyyd wird in den Sauerstoff gebracht anstatt in das Gas, wenn keine Gefahr für Entstehen von Knallgas in den Apparatröhren vorhanden ist.

Die erhaltenen Resultate sind in folgender Tabelle 6 zusammengefaßt, in welcher wir nur die hauptsächlichen Größen eingetragen haben, d. h.:

1. Die mittlere Stromverminderung, in Galvanometerausschlägen $1^{\circ} = 2{,}475 \cdot 10^{-7}$ Amp. und in Elektronen pro Sekunde ausgedrückt.

2. Die Menge des Schwefeldioxyd, die in einer Sekunde in die Flamme gebracht wurde, in Kubikmillimeter (bei 0° und 760 mm Druck), in SO_2 pro Sekunde und in Molekülen pro Sekunde.

3. Den durch die obigen Größen erhaltenen Logarithmus der Gleichgewichtskonstante.



Tabelle 6.

Reihe	Zahl	Galvanometerausschläge	Elektronen pro Sek.	mm^3 SO_2 pro Sek.	Moleküle pro Sek.	${}^{10}\log K_{SO_2}$	T	${}^{10}\log K_J$	V	
I	1	6,50	$1,015 \cdot 10^{13}$	2999	$8,127 \cdot 10^{19}$	6,103	2298	7,856		H_2S
	2	7,00	$1,093 \cdot 10^{13}$	3221	$8,705 \cdot 10^{19}$	6,137				
	3	8,65	$1,351 \cdot 10^{13}$	5472	$14,805 \cdot 10^{19}$	6,170				
					Mittel	6,136			2,797	
II	1	7,65	$1,252 \cdot 10^{13}$	3127	$8,456 \cdot 10^{19}$	6,277	2258	7,993		
	2	8,80	$1,374 \cdot 10^{13}$	4160	$11,250 \cdot 10^{19}$	6,225				
					Mittel	6,251			2,800	
III	1	7,02	$1,096 \cdot 10^{13}$	2483	$6,565 \cdot 10^{19}$	6,363	2235	8,087		
	2	9,60	$1,499 \cdot 10^{13}$	3638	$9,841 \cdot 10^{19}$	6,359				
	3	11,00	$1,718 \cdot 10^{13}$	4597	$12,430 \cdot 10^{19}$	6,357				
					Mittel	6,359			2,820	
IV	1	9,63	$1,504 \cdot 10^{13}$	2912	$7,847 \cdot 10^{19}$	6,452	2188	8,249		
	2	11,16	$1,739 \cdot 10^{13}$	3640	$9,847 \cdot 10^{19}$	6,489				
					Mittel	6,474			2,809	
V	1	9,36	$1,470 \cdot 10^{13}$	2080	$5,627 \cdot 10^{19}$	6,579	2159	8,361		
	2	10,40	$1,624 \cdot 10^{13}$	2729	$7,380 \cdot 10^{19}$	6,553				
	3	11,50	$1,796 \cdot 10^{13}$	3612	$9,768 \cdot 10^{19}$	6,519				
	4	11,80	$1,843 \cdot 10^{13}$	3638	$9,838 \cdot 10^{19}$	6,539				
	5	15,20	$2,374 \cdot 10^{13}$	6257	$16,920 \cdot 10^{19}$	6,523				
					Mittel	6,542			2,804	
VI	1	9,50	$1,484 \cdot 10^{13}$	2003	$5,417 \cdot 10^{19}$	6,609	2136	8,448		
	2	14,00	$2,187 \cdot 10^{13}$	3613	$9,771 \cdot 10^{19}$	6,689				
	3	15,30	$2,390 \cdot 10^{13}$	4342	$11,740 \cdot 10^{19}$	6,687				
	4	16,90	$2,639 \cdot 10^{13}$	5066	$13,700 \cdot 10^{19}$	6,706				
	5	22,95	$3,585 \cdot 10^{13}$	9647	$26,090 \cdot 10^{19}$	6,692				
					Mittel	6,676			2,831	
VII	1	19,45	$3,083 \cdot 10^{13}$	5742	$15,530 \cdot 10^{19}$	6,774	2111	8,554	2,835	
VIII	1	3,20	$4,998 \cdot 10^{12}$	2767	$7,485 \cdot 10^{19}$	5,523	2557	7,061		SO_2
	2	3,40	$5,311 \cdot 10^{12}$	3413	$9,233 \cdot 10^{19}$	5,485				
	3	3,60	$5,623 \cdot 10^{12}$	3600	$9,739 \cdot 10^{19}$	5,511				
	4	4,40	$6,873 \cdot 10^{12}$	4954	$13,394 \cdot 10^{19}$	5,550				
					Mittel	5,517			2,797	

4. Die absolute Mitteltemperatur, bei der jede Gruppe der Versuche ausgeführt wurde, und den Logarithmus der Gleichgewichtskonstante des Jods, der zur Berechnung der Temperatur gedient hat.

5. Den Affinitätswert (in Volt ausgedrückt).

Die ersten sieben Reihen der Versuche sind mit Schwefelwasserstoff ausgeführt; die achte mit Schwefeldioxyd.

Wie aus der Tabelle hervorgeht, stimmen die erhaltenen Resultate sehr gut überein; bei Beschränkung auf die erste Dezimalstelle ergibt sich, daß das Elektronenaffinitätspotential der Schwefeldioxydmoleküle

$$U = 2{,}8 \text{ Volt}$$

ist, mit der bemerkenswerten Genauigkeit von 0,1 Volt.

In Kalorien ausgedrückt, hat man:

$$U = 64\,500 \text{ cal.}$$

Auch in diesem Falle können wir die rote Grenze des kontinuierlichen Spektrums, das die Vereinigung des Elektrons mit dem Atom begleitet, mit einem positiven Ion oder einem Molekül bestimmen, indem wir die Einsteinsche Formel anwenden:

$$\lambda = \frac{12\,345}{2{,}8} = 4400 \text{ Å}.$$

Die rote Grenze des kontinuierlichen Spektrums befindet sich also in dem sichtbaren Teile und müßte mit gewöhnlichen Mitteln zu erkennen sein, wenn das von der Flamme ausgestrahlte Licht nicht von so geringer Intensität wäre, daß jede direkte Beobachtung unmöglich ist.

Ob es sich nun um eine Flamme von Leuchtgas und Sauerstoff, wie bei unseren Versuchen, handelt, oder um eine Flamme, die nur von Schwefelwasserstoff und Sauerstoff gebildet wird, so geben beide ein ziemlich intensives kontinuierliches Spektrum (das sich von 5000 Å bis zur äußersten Grenze des sichtbaren Violetts ausdehnt), welches das schwache Elektronenaffinitätsspektrum vollständig verdeckt; wenn die Temperatur beträchtlich gesteigert wird, breitet sich über das ganze sichtbare Gebiet ein sehr schönes Bandenspektrum aus, das durch Schwefeldioxyd hervorgerufen wird.

Die spektroskopische Kontrolle des gefundenen Wertes, 2,8 Volt, ist danach unter den Bedingungen unserer Versuche nicht unmittelbar möglich.

b) Elektronenaffinität des Selendioxyds. Um die Elektronenaffinität des Selendioxyds zu messen, haben wir ebenfalls die Bunsenflamme und geeignete Elektroden benutzt, da es wahrscheinlich ist, daß, wenn man bei einer zu hohen Temperatur arbeitet, wie bei derjenigen einer Sauerstoffflamme, die Selendioxydmoleküle in beträchtlicher Menge dissoziieren.

Das absolut reine und trockene Selendioxyd wird in einen kleinen elektrischen Ofen gebracht, der aus einem Quarzröhrchen besteht, welches

scharf geblasen und gebogen war und von einem elektrisch heizbaren Platinband umgeben ist.

Ein leichter Luftstrom trägt die Selendioxyddämpfe in die Flamme. Die Verflüchtigung ist vollkommen regelmäßig.

Da das Selendioxyd die Flamme mit einem sehr schönen Blau färbt, so ist es leicht, ohne übergroßen Verlust den Dampfstrahl genau in das Netzzentrum einzuführen.

Wenn man die Ofenröhre vor und nach dem Versuche wiegt, haben wir die Menge des in die Flamme gebrachten Selendioxyds.

Die erhaltenen Resultate sind in folgender Tabelle 7 zusammengestellt:

Tabelle 7.

	Galvanometerausschläge	Elektronen pro Sek.	Gewichtsverlust pro Sek.	Moleküle pro Sek.	log K
1	2,73	$4,264 \cdot 10^{12}$	$4,735 \cdot 10^{-3}$	$2,779 \cdot 10^{19}$	5,815
2	3,44	$5,372 \cdot 10^{12}$	$6,593 \cdot 10^{-3}$	$3,593 \cdot 10^{19}$	5,904
3	2,90	$4,530 \cdot 10^{12}$	$5,966 \cdot 10^{-3}$	$3,252 \cdot 10^{19}$	5,800
4	2,62	$4,092 \cdot 10^{12}$	$5,320 \cdot 10^{-3}$	$2,303 \cdot 10^{19}$	5,862
				log K (Mittel) =	5,845

In diesem Falle ist es nicht möglich, den Wert der Gleichgewichtskonstante des Selendioxyds mit der des Jods zu vergleichen, da es ungewiß ist, ob bei ungefähr 1700° C das ganze in die Flamme eingeführte Jod als atomares Jod zu betrachten ist.

Man kann die Temperatur der verwendeten Flamme gleich ungefähr 1700° C annehmen; wenn wir nun die gewöhnliche Formel benutzen, finden wir:

$$\operatorname{tang} \alpha = \frac{23\,052}{4,571\,(1700 + 273)} = 2,56$$

und $U = 2,3$ Volt $= 59\,000$ cal.

Wir haben bei der Berechnung der Molekülzahl angenommen, daß bei jener Temperatur das Selendioxyd noch vollständig ungespalten sei; denn es ist wahrscheinlich, daß die dissoziierte Menge verhältnismäßig klein bleibt. Immerhin könnte der Wert 2,3 Volt noch korrekturbedürftig erscheinen; wir sind aber der Ansicht, daß diese Korrektur 0,1 Volt nicht übersteigen wird.

c) Elektronenaffinität des Molybdäntrioxyds. In ähnlicher Weise wurde Molybdäntrioxyd untersucht[1]). Die Ergebnisse sind in der Tabelle 8 zusammengestellt.

[1]) L. Rolla e G. Piccardi, Rend. Linc. (6) **5** [1], 546, 1927.

Tabelle 8.

	Galvanometer-ausschläge	Elektronen pro Sek.	Gewichtsverlust pro Sek.	Moleküle pro Sek.	log K
1	1,88	$2{,}936 \cdot 10^{12}$	$2{,}000 \cdot 10^{-4}$	$8{,}420 \cdot 10^{17}$	7,010
2	1,88	$2{,}936 \cdot 10^{12}$	$2{,}047 \cdot 10^{-4}$	$8{,}618 \cdot 10^{17}$	7,000
3	2,27	$4{,}546 \cdot 10^{12}$	$3{,}114 \cdot 10^{-4}$	$1{,}335 \cdot 10^{18}$	6,982
				lg . K (Mittel) =	6,996

$T = 1700^0 + 273^0$, tang $\alpha = 2{,}56$. $U = 2{,}7$ Volt $= 61\,200$ cal.

Wir haben zehn Molekülarten nach unserer Methode untersucht, und zwar SO_2, SeO_2, Cl_2. P_2O_5, As_2O_3, B_2O_3, Ta_2O_5, Nb_2O_5, WO_3, MoO_3: alle diese sauren Oxyde und Cl_2 geben qualitativ dieselben Erscheinungen in der Flamme, und der gemessene elektrische Strom fließt in entgegengesetzter Richtung wie bei basischen Oxyden. Quantitativ wurden bis jetzt nur drei Molekülarten untersucht.

Schlußfolgerung.

Wir haben gefunden, daß das Selendioxyd und das Schwefeldioxyd Elektroaffinitätspotentiale von 2,3 bzw. 2,8 Volt haben.

Diese Molekülarten, die gleich zusammengesetzt und wahrscheinlich identisch gebaut sind, weisen also, wie wir vermuteten, Elektroaffinitätspotentiale auf, die in vollkommener Übereinstimmung sind mit jenem elektronegativen Charakter, den uns die chemischen Eigenschaften offenbart haben.

Florenz, Laboratorium für allgemeine und physikalische Chemie der K. Universität, Mai 1927.

Eine Verfeinerung der Debye-Scherrerschen Methode für die Untersuchung der Kristallstruktur.

Von **G. Kurdjumow** in Leningrad.

Mit 8 Abbildungen. (Eingegangen am 20. Mai 1927.)

Es wurde die Einwirkung der Größe des Röntgenstrahlenbündels und der Dicke des Objekts auf die Breite der Linien in dem Debyeschen Röntgenogramm untersucht. Ferner wurde eine Blende konstruiert, mit deren Hilfe man Linien von etwa 0,15 mm Breite erhalten kann, was eine genauere Messung der Gitterkonstanten gestattet.

Das Wesen der Debyeschen Methode besteht bekanntlich darin, daß der untersuchte feinkristallinische Stoff mit einem monochromatischen Bündel von Röntgenstrahlen beleuchtet wird; wegen der regellosen Anordnung der Kristallkörnchen gibt es immer eine große Menge solcher, deren bestimmte Fläche mit der Strahlenrichtung einen der Bedingung

$$\lambda = 2\,d \sin\varphi$$

genügenden Winkel φ bildet (λ Wellenlänge, d Abstand zwischen den Ebenen). Jeder Fläche entspricht ein bestimmter Winkel φ. Die reflektierten Strahlen verlaufen längs den Erzeugenden der Kegel, deren Achsen mit der Strahlenrichtung zusammenfallen und deren Öffnungswinkel $\Theta = 2\,\varphi$ ist. Wird senkrecht zum Strahl eine photographische Platte angebracht, so erhält man auf ihr das Bild einer Anzahl von Kreisen — die Schnitte der Kegel mit der Ebene der Platte.

Gewöhnlich wählt man für das Objekt eine zylindrische Form von etwa 1 mm Durchmesser; das Objekt wird längs der Achse eines Zylinders aufgestellt, an dessen Seitenfläche der photographische Film befestigt wird. Das Strahlenbündel wird durch eine Blende ausgeschnitten, die einen hohlen Zylinder mit zwei runden Öffnungen von etwa 1 mm Durchmesser darstellt. Auf dem Film wird ein System von Linien erhalten, deren Anordnung durch die Struktur der Kristallkörnchen bestimmt ist. Indem man diese Anordnung untersucht, kann man daher die Kristallstruktur des gegebenen Stoffes finden. Die Genauigkeit der Resultate hängt davon ab, mit welcher Genauigkeit die Lage der Linien bestimmt wird. Offenbar ist sie um so größer, je feiner und schärfer die Linien erhalten werden. Die nach der Debyeschen Methode gewonnenen Linien sind aber gewöhnlich ziemlich breit und stehen in dieser Beziehung bedeutend denjenigen der gewöhnlichen Spektrometrie nach.

Die Hauptursache für die Verbreiterung der Linien liegt in den experimentellen Verhältnissen. Würde das Bündel streng parallel und das Objekt sehr klein sein, so hätte man sehr feine Linien erhalten. In Wirklichkeit besteht aber das Bündel aus vielen Richtungen, die alle in einem gewissen von der Öffnung der Blende abhängigen räumlichen Winkel eingeschlossen sind; ferner ist die Größe des Objekts ziemlich beträchtlich. Aus diesen Gründen wird die Linie als Schnitt der Filmfläche mit mehreren Kegeln erhalten, welche alle von demselben Öffnungswinkel sind, deren Scheitel aber verschiedene Lagen und deren Achsen verschiedene Richtungen haben. Da sowohl das Objekt als auch der Film von zylindrischer Form sind, ist der Einfluß der Größe des Strahlenbündels auf die Linienbreite in der durch die Achse des Bündels und des Objekts gelegten und in der zum Objekt senkrechten Ebene verschieden. Deshalb wollen wir gesondert die folgenden drei Ursachen behandeln: 1. die Divergenz der Strahlen in der zum Objekt senkrechten Ebene; 2. die Höhe des beleuchteten Objekts und die Divergenz der Strahlen in der Ebene seiner Achse und 3. die Dicke des Objektes.

1. Der Einfluß der Divergenz der Strahlen in der zum Objekt senkrechten Ebene.

In unseren Betrachtungen wollen wir immer annehmen, daß die Brennpunktsfläche der Röhre größer ist als die Öffnung, durch welche das Bündel austritt. In der Mehrzahl der Fälle trifft das auch zu, da man sich gewöhnlich bei der Untersuchung der Kristallstruktur der Haddingschen Metallröhre bedient, deren Brennpunkt sehr verwaschen ist.

Nehmen wir zunächst ein unendlich dünnes Objekt. In den Weg der Strahlen sei ein Spalt von der Breite $2b$ gestellt (Fig. 1). Das Objekt wird nur von denjenigen Strahlen getroffen, deren Richtungen von dem Winkel

$$\beta = \frac{2b}{a}$$

eingeschlossen sind, wo a die Entfernung des Spaltes vom Objekt bezeichnet. Die im Punkte O unter dem Winkel Θ abgelenkten Strahlen werden ein divergentes Bündel mit dem Öffnungswinkel β bilden. Ist der Radius der Kammer gleich R, so wird die Linienbreite gleich

$$\delta_1 = \beta R = R\frac{2b}{a} \tag{1}$$

sein.

Nehmen wir nun ein Objekt vom Radius r, so wird ein gewisser, vom Winkel Θ abhängiger Teil AB der Fläche reflektieren (Fig. 2). Wir nehmen auf diesem Flächenstück einen beliebigen Punkt K und untersuchen, in welchen Winkel β' die Richtungen der auf diesen Punkt

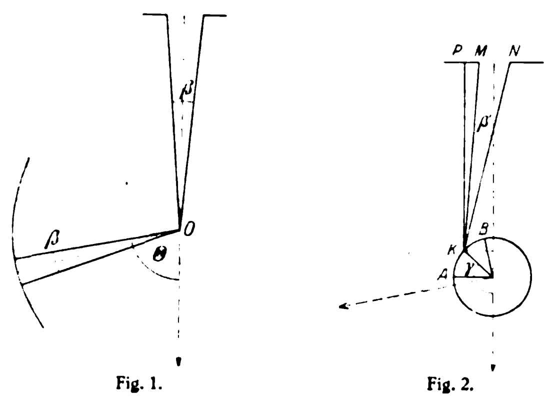


Fig. 1. Fig. 2.

fallenden Strahlen eingeschlossen sind. Die Lage des Punktes K wird durch den Winkel γ bestimmt.

$$\beta' = \sphericalangle PKN - \sphericalangle PKM = \frac{r\cos\gamma + b}{a - r\sin\gamma} - \frac{r\cos\gamma - b}{a - r\sin\gamma}$$

$$= \frac{2b}{a - r\sin\gamma} = \beta\,\frac{1}{1 - \frac{r\sin\gamma}{a}}.$$

Die Größe $\frac{r\sin\gamma}{a}$ ist klein im Vergleich zu 1. Deshalb können wir mit ausreichender Näherung

$$\beta' = \beta$$

setzen. Somit wird der Einfluß des ersten Faktors durch die Formel (1) bestimmt.

Ist z. B. $R = 23$ mm, $a = 50$, $2b = 1$, so erhält man

$$\delta_1 = 23\,\frac{1}{50} = 0{,}46.$$

2. Der Einfluß der Höhe des beleuchteten Objekts und der Divergenz der Strahlen in einer durch das Objekt gelegten Ebene.

Die Höhe $N''N'$ des beleuchteten Objekts wird durch die Höhen der beiden Spalte und durch ihren Abstand vom Objekt bestimmt (Fig. 3).

Wir wollen folgende Bezeichnungen einführen:

a Abstand des ersten Spaltes vom Objekt,
k Abstand des zweiten Spaltes vom Objekt,
l Abstand zwischen den Spalten,
$2n$ Höhe des ersten Spaltes,
$2m$ Höhe des zweiten Spaltes.

Die Strahlen der Richtung MO werden nach der Reflexion im Punkte O längs den Erzeugenden eines Kegels mit der Achse OO_1 gehen. Ihr Schnitt mit der zylindrischen Fläche bestimmt eine gewisse Kurve. Die der Richtung MO parallelen Strahlen bilden eine andere Kurve, die der ersten ähnlich, deren Zentrum aber verschoben ist. Die Strahlen in einer anderen Richtung, die mit der ersten einen Winkel α bildet, werden nach der Reflexion längs der Erzeugenden eines Kegels verlaufen, dessen Achse zu derjenigen des ersten Kegels unter einem Winkel α geneigt ist. Auf dem Film werden wir eine etwas abgeplattete Kurve mit verschobenem Zentrum erhalten. Die Gesamtheit dieser Kurven wird eine verwaschene Linie bilden. Der Grad der Verwaschenheit wird von der Größe des beleuchteten Teiles des Objekts und von dem größten in Betracht kommenden Wert des Winkels α abhängen. Sind die Größen m, n, a und k gegeben, so können wir sowohl den größten Winkel α als auch die Koordinaten der entferntesten Punkte des beleuchteten Teiles des Objekts: $ON' = +c_1$ und $ON'' = -c_1$, finden. Aus der Fig. 3 folgt

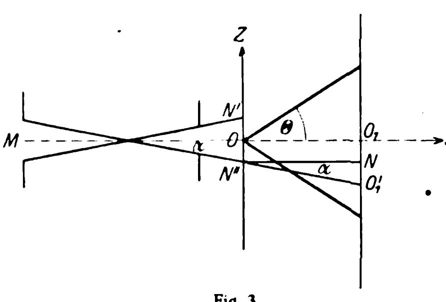


Fig. 3.

$$\alpha = \frac{m+n}{l}; \quad c_1 = m + \alpha k = m + \frac{m+n}{l} k = \frac{a}{l} m + \frac{k}{l} n. \quad (2)$$

Um den Einfluß des zweiten Faktors zu bestimmen, wollen wir den Abstand zwischen den Punkten zweier Kurven finden, die den Schnitt des Zylinders mit den beiden Kegeln, mit den Achsen OO_1 und $N''O_1'$, darstellen; der Scheitel des letzteren Kegels hat den größten Abstand vom Scheitel des ersten, und seine Achse die größte Neigung. Die Abstände müssen längs der Zylinderfläche in den zur Z-Achse senkrechten Ebenen gemessen werden. Es sei bemerkt, daß es für unsere Zwecke

genügt, die Abstände in den der Ebene $Z = 0$ benachbarten Ebenen zu kennen.

Die Gleichung eines Kegels mit der Achse OX lautet in Cartesischen Koordinaten

$$\frac{x^2 + y^2 + z^2}{x^2} = \sec^2 \Theta.$$

Um die entsprechende Gleichung für den zweiten Kegel zu finden, wollen wir ein neues Koordinatensystem einführen, dessen $O'X'$-Achse mit der Achse des zweiten Kegels zusammenfällt und dessen Scheitel im Punkte $z = -c_1$ liegt. Dies System erhalten wir aus dem ursprünglichen durch eine Verschiebung längs der Z-Achse um die Größe $-c_1$ und durch eine Drehung um die Y-Achse um einem Winkel α. Die neuen Koordinaten drücken sich durch die alten wie folgt aus:

$$\begin{aligned} z' &= (z + c_1)\cos\alpha + x\sin\alpha, \\ x' &= -(z + c_1)\sin\alpha + x\cos\alpha, \\ y' &= y. \end{aligned}$$

Die Gleichung des zweiten Kegels läßt sich in alten Koordinaten schreiben:

$$\frac{x^2 + y^2 + (z + c_1)^2}{[x\cos\alpha - (z + c_1)\sin\alpha]^2} = \sec^2 \Theta.$$

Die Gleichung der Schnittkurven der Kegel mit dem Zylinder wollen wir in zylindrischen Koordinaten R, φ, z suchen:

$$\begin{aligned} x &= R\cos\varphi, \\ y &= R\sin\varphi, \\ z &= z. \end{aligned}$$

Führt man diese Werte von x, y, z in unsere Gleichungen ein, so erhält man

$$\frac{R^2 + z^2}{R^2\cos^2\varphi} = \sec^2\Theta; \quad \frac{R^2 + (z + c_1)^2}{[R\cos\varphi\cos\alpha - (z + c_1)\sin\alpha]^2} = \sec^2\Theta. \quad \text{(A)}$$

Ist R der Radius unseres Zylinders, so sind (A) die Gleichungen der gesuchten Kurven.

Wir wollen nun den Abstand zwischen diesen Kurven in der Ebene $z = z_1$ finden. Die Koordinaten φ_1 und φ_2 der Schnittpunkte der beiden Kurven mit der Ebene $z = z_1$ bestimmen sich aus den Gleichungen (A):

$$\left.\begin{aligned} \cos\varphi_1 &= \sqrt{1 + \frac{z_1^2}{R^2}}\cos\Theta, \\ \cos\varphi_2 &= \sqrt{1 + \frac{(z_1 + c_1)^2}{R^2}}\cos\Theta\sec\alpha + \frac{z + c_1}{R}\operatorname{tg}\alpha. \end{aligned}\right\} \quad \text{(B)}$$

Da der Winkel α klein ist ($\alpha < 0.05$), können wir setzen

$$\sec\alpha = 1; \quad \mathrm{tg}\,\alpha = \alpha.$$

Der gesuchte Abstand zwischen den Kurven, d. h. die Größe $R(\varphi_1 - \varphi_2)$, interessiert uns nur für kleine Werte von z; deshalb können wir im Endresultat die Größen $\frac{z_1^2}{R^2}$ und $\frac{(z_1 + c_1)^2}{R^2}$ gegen 1 vernachlässigen.

Die Gleichungen (B) ergeben dann

$$\cos\varphi_2 - \cos\varphi_1 = 2\sin\frac{\varphi_1 - \varphi_2}{2}\sin\frac{\varphi_1 + \varphi_2}{2}$$
$$= \frac{(z_1 + c_1)^2 - z_1^2}{2R^2}\cos\Theta + \frac{z_1 + c_1}{R}\alpha.$$

Die Differenzen $\varphi_1 - \varphi_2$ und $\Theta - \varphi_1$ sind klein; wir können also

$$\sin\frac{\varphi_1 - \varphi_2}{2} = \frac{\varphi_1 - \varphi_2}{2}; \quad \sin\frac{\varphi_1 + \varphi_2}{2} = \sin\Theta$$

setzen und erhalten für den Abstand zwischen den Linien den Ausdruck

$$\delta_2' = R(\varphi_1 - \varphi_2) = \frac{c_1^2 + 2z_1c_1}{2R}\,\mathrm{ctg}\,\Theta + (z_1 + c_1)\,\alpha\,\mathrm{cosec}\,\Theta. \tag{3}$$

Die Formel (3) gibt nicht den vollen Wert der durch den zweiten Faktor versuchten Verwaschenheit der Linie, denn wir haben nur die eine äußere Kurve (d. h. die, welche von der mittleren am meisten entfernt ist) betrachtet. Die andere Kurve, die zur ersten symmetrisch ist, entsteht als Schnitt des Zylinders mit dem Kegel, dessen Werte von α und c_1 entgegengesetzte Vorzeichen haben. Der Ausdruck für den Abstand zwischen der mittleren und der anderen äußeren Kurve lautet also

$$\delta_2'' = \frac{c_1^2 - 2z_1c_1}{2R}\,\mathrm{ctg}\,\Theta + (c_1 - z_1)\,\alpha\,\mathrm{cosec}\,\Theta. \tag{3a}$$

Die Formeln (3) und (3a) lassen sich schreiben

$$\delta_2 = \left(\frac{c_1^2}{2R}\,\mathrm{ctg}\,\Theta + c_1\alpha\,\mathrm{cosec}\,\Theta\right) \pm z\left(\frac{c_1}{R}\,\mathrm{ctg}\,\Theta + \alpha\,\mathrm{cosec}\,\Theta\right). \tag{3b}$$

Falls δ_2' und δ_2'' entgegengesetzte Vorzeichen haben, ist die Größe der Verwaschenheit gleich der Summe ihrer absoluten Beträge. Falls aber δ_2' und δ_2'' gleiche Vorzeichen haben, ist die Verwaschenheit gleich derjenigen dieser beiden Größen, deren absoluter Betrag größer ist.

Die Berechnung der Höhen der Spalte. Setzt man in der Formel (3 b) für δ_2 $z = 0$, und führt man für c_1 und α ihre Ausdrücke

$$c_1 = \frac{m+n}{l}; \quad \alpha = \frac{am+kn}{l}$$

ein, so erhält man

$$(\delta_2)_0 = \frac{1}{l^2 \sin \Theta} [a a_1 m^2 + (a k_1 + k a_1) m n + k k_1 n^2], \tag{4}$$

wo

$$a_1 = 1 + \frac{\cos \Theta}{2R} \cdot a,$$

$$k_1 = 1 + \frac{\cos \Theta}{2R} \cdot k$$

gesetzt ist.

Wir wollen nun a und k als gegeben betrachten und solche Werte von m und n suchen, daß [für ein festes $(\delta_2)_0$] die auf das Objekt fallende Energie am größten wird.

Wir wollen diese Energie berechnen. Wegen der Symmetrie können wir uns auf die Betrachtung der einen Hälfte des Objekts OA' beschränken (Fig. 4). Nimmt man an, daß die Energie im Brennpunkt gleichmäßig verteilt ist, so wird die Beleuchtungsstärke für irgend einen Punkt des Objekts dem Winkel zwischen den beiden äußersten, diesen Punkt treffenden Strahlen proportional. Für alle Punkte zwischen O und A ist dieser Winkel derselbe; er wird ausschließlich durch die Höhe des ersten Spaltes $M'M''$ bestimmt und ist gleich

$$\alpha_1 = \frac{2n}{a}.$$

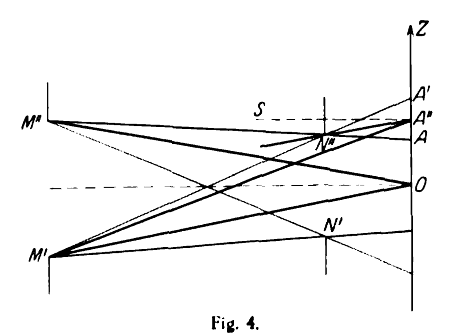


Fig. 4.

Für einen beliebigen Punkt A'' zwischen A und A' wird der Winkel zwischen zwei äußersten Strahlen durch die Höhen der beiden Spalte bestimmt und ist gleich

$$\sphericalangle N''A''M' = \sphericalangle SA''M' - \sphericalangle SA''N'' \cong$$
$$= \frac{n+z}{a} - \frac{z-m}{k} = \alpha(z).$$

Für die gesamte auf OA' fallende Energie erhalten wir den Ausdruck

$$E = K_1 \left[\alpha_1 z_1 + \int_{z_1}^{z_2} \alpha(z)\, dz \right],$$

wo z_1 und z_2 die Koordinaten der Punkte A und A' sind; K_1 ist ein Proportionalitätsfaktor. Drücken wir z_1 und z_2 durch m und n aus, so erhalten wir

$$z_1 = m - \frac{k(n-m)}{l},$$

$$z_2 = m + \frac{k(n+m)}{l}.$$

Führt man diese Werte für z_1 und z_2 in den Ausdruck für E ein, so wird erhalten:

$$E = K_2 \frac{mn}{l} = K mn. \tag{5}$$

Wir müssen das Maximum von E mit der Nebenbedingung

$$(\delta_2)_0 = \text{konst}$$

finden. Löst man diese Aufgabe nach den bekannten Regeln der Differentialrechnung, so erhält man

$$\left. \begin{aligned} m &= \sqrt[4]{\frac{k k_1}{a a_1}} \cdot \frac{l\sqrt{\sin\Theta}}{\sqrt{a k_1} + \sqrt{a_1 k}} \cdot \sqrt{(\delta_2)_0}, \\ n &= \sqrt[4]{\frac{a a_1}{k k_1}} \cdot \frac{l\sqrt{\sin\Theta}}{\sqrt{a k_1} + \sqrt{a_1 k}} \cdot \sqrt{(\delta_2)_0}. \end{aligned} \right\} \tag{6}$$

Setzt man z. B. $(\delta_2)_0 = 0{,}01$, $R = 23$, $a = 55$, $k = 15$, $l = 40$, $\Theta = 57^0$, so erhält man für m und n die Werte

$$m = 0{,}19, \qquad n = 0{,}43.$$

Für andere Werte von z und für diese m und n erhält man nach der Formel (3b) die in der Tabelle 1 angeführten Werte von δ_2.

Tabelle 1.

z	0	1	2	4	6
δ_2	0,01	0,05	0,10	0,20	0,30

3. Der Einfluß der Dicke des Objekts[1]).

Beleuchtet man ein zylindrisches Objekt mit parallelen Strahlen von der Richtung MO (Fig. 5), so wird das wirksame Stück der Oberfläche das durch den Winkel Θ bestimmte Gebiet AB sein. Die von der übrigen Fläche des Objekts unter demselben Winkel reflektierten Strahlen werden

[1]) Die Berechnung bezieht sich auf den Fall einer genügend großen Absorption des Objekts, wo man annehmen darf, daß die Reflexion fast ausschließlich an der Oberfläche erfolgt.

vom Objekt selbst absorbiert. Nehmen wir ein aus dem Punkte M divergierendes Strahlenbündel, so wird der Rand des wirksamen Stückes der Oberfläche etwas verschoben. Da die Verschiebung sehr unbedeutend ist, können wir auch in diesem Falle als wirksames Stück der Oberfläche das Stück AB betrachten.

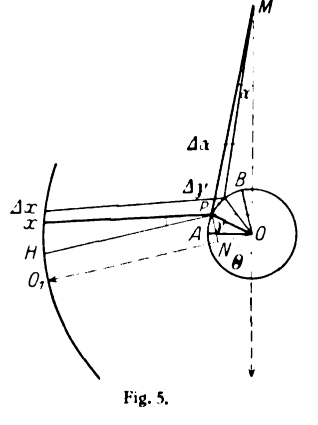
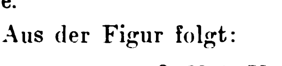


Fig. 5.

Wir wollen den Punkt x auf dem Film finden, welchen der im Punkte P des Flächenstückes AB reflektierte Strahl trifft. Wir werden als Anfangspunkt denjenigen Punkt O_1 nehmen, welcher von dem im Punkte O unter dem Winkel Θ abgelenkten Strahle getroffen wurde.

Aus der Figur folgt:



$$x = O_1 H + Hx,$$
$$O_1 H = PN = r\cos(\Theta - \gamma),$$
$$Hx = R\alpha,$$

wo $\gamma = \sphericalangle POA$, $\alpha = \sphericalangle xPH = \sphericalangle PMO$ ist und r den Radius des Objekts bezeichnet. Bezeichnet ferner a den Abstand des Objekts vom Punkte M, so ist

$$\alpha = \frac{r\cos\gamma}{a}.$$

Setzt man $\frac{R}{a} = C$, so erhält man

$$x = r[\cos(\Theta - \gamma) + C\cos\gamma]. \tag{7}$$

Die Differenz zwischen dem größten und dem kleinsten Wert von x stellt die Länge des von den reflektierten Strahlen getroffenen Flächenstückes dar.

Ist $C < 1$, so erreicht x seinen kleinsten Wert für $\gamma = 0$. Um das Maximum zu finden, setzen wir

$$\frac{dx}{d\gamma} = r[\sin(\Theta - \gamma) - C\sin\gamma] = 0.$$

Daraus erhält man

$$\operatorname{tg}\gamma_1 = \frac{\sin\Theta}{C + \cos\Theta}.$$

Man sieht leicht, daß $0 < \gamma_1 < \Theta$ ist; das bedeutet aber, daß der Punkt, welcher die größte Ablenkung ergibt, auf der Fläche AB gelegen ist.

Berechnet man $x(\gamma_1)$ und $x(O)$, so erhält man die Linienbreite

$$\Delta = x(\gamma_1) - x(O).$$

Die Tabelle 2 gibt die Werte von Δ für einige Winkel:

$$R = 23 \text{ mm}, \qquad a = 50, \qquad r = 0{,}5.$$

Tabelle 2.

Θ	γ_1	$x(\gamma_1)$	$x(O)$	Δ
57°	39° 50′	0,65	0,50	0,15
83	61 15	0,57	0,27	0,30
111	83 45	0,47	0,05	0,42
145	122°	0,34	— 0,18	0,52

In Wirklichkeit wird aber die Wirkung der Dicke des Objekts bedeutend kleiner sein als die Größe Δ. Um dies einzusehen, wollen wir die Intensitätsverteilung im Bereich Δ betrachten.

Die Intensitätsverteilung. Die vom Flächenelement $\Delta\gamma$ reflektierte Energie fällt auf den Bereich Δx (Fig. 5). Die Intensität wird in diesem Bereich um so größer sein, je größer $\Delta\gamma$ und je kleiner Δx ist; sie ist also der Größe

$$\frac{\Delta\gamma}{\Delta x} = \frac{1}{\dfrac{\Delta x}{\Delta\gamma}}$$

proportional. Außerdem hängt die Intensität von der Beleuchtungsstärke des Flächenelements $\Delta\gamma$ ab, welch letztere offenbar der Größe $\dfrac{\Delta\alpha}{\Delta\gamma}$ proportional ist.

Daraus folgt, daß die Intensität im Bereich Δx der Größe $\dfrac{\frac{\Delta\alpha}{\Delta\gamma}}{\frac{\Delta x}{\Delta\gamma}}$ proportional ist.

Die Intensität im Punkte x wird dann

$$J = A_1 \left| \frac{\dfrac{d\alpha}{d\gamma}}{\dfrac{dx}{d\gamma}} \right| = A \left| \frac{\sin\gamma}{\sin(\Theta - \gamma) - C \sin\gamma} \right|. \tag{8}$$

Indem man für jeden Wert von γ die Größe J nach der Formel (8) und die Größe x nach der Formel (7) berechnet, kann man eine Kurve für die Abhängigkeit der Größe J von x konstruieren. Aus der Fig. 6

ersieht man, daß diese Kurve aus zwei Zweigen besteht; der Zweig a entspricht dem Wertbereich $O < \gamma < \gamma_1$ und der Zweig b dem Wertbereich $\gamma_1 < \gamma < \Theta$. In der Fig. 7 ist die Kurve $x = x(\gamma)$ dargestellt. Im Bereich $O < \gamma < \gamma_1$ steigt die Kurve, für größere γ beginnt sie zu fallen. Das heißt, die Strahlen, welche von der den Werten $\gamma > \gamma_1$ entsprechenden Fläche reflektiert sind, treffen den Film in denselben Punkten wie diejenigen, die von der Fläche mit $\gamma < \gamma_1$ reflektiert sind. Deshalb drückt sich die Intensität als Summe der beiden Zweige a und b aus. Wir sehen, daß die Intensität von etwa $x = 0{,}62$ an sehr stark anwächst.

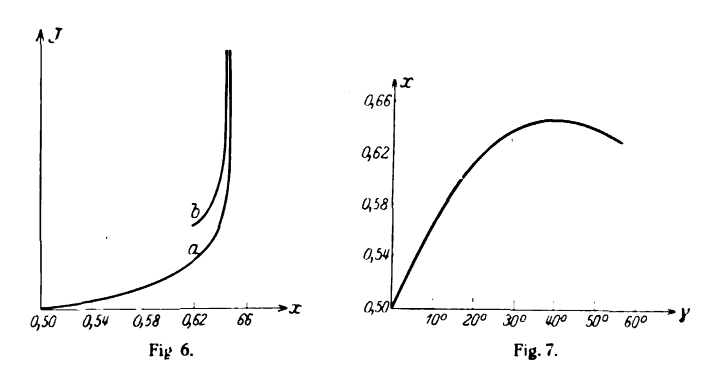


Fig. 6. Fig. 7.

Deshalb ist die Breite der Linie nicht größer als 0,03, während die Tabelle 2 den Wert $\varDelta = 0{,}15$ ergibt.

Für ein divergentes Bündel ist also der Einfluß der Dicke des Objekts sehr gering. Für ein paralleles Bündel ist dieser Einfluß wegen der Gleichmäßigkeit der Intensitätsverteilung bedeutend größer.

Konstruktion der Blende. Nachdem die einzelnen Faktoren betrachtet worden sind, können wir uns nun die Frage stellen, wie die Blende beschaffen sein muß, damit man feinere Linien erhalten kann. Wir haben bereits darauf hingewiesen, daß gewöhnlich das Bündel durch zwei gleich große runde Öffnungen ausgeschnitten wird. Ohne jede Rechnung kann man behaupten, daß mit der Verkleinerung des Durchmessers der Öffnungen die Linien feiner werden. Wenn aber der Durchmesser der dem Objekt am nächsten liegenden Öffnung kleiner als derjenige des Objekts gemacht wird, so wird das Bündel nicht die ganze Dicke des Objekts umfassen, welcher Umstand eine Schwierigkeit in der Einstellung der Kammer auf das Bündel mit sich bringt.

Aus unseren Berechnungen folgt, daß die Größe der Öffnung in der zum Objekt parallelen Richtung einerseits und in der dazu senkrechten

Richtung andererseits einen sehr verschiedenen Einfluß auf die Breite der Linien ausübt. Deshalb ist es gar nicht nötig, die Öffnungen rund und gleich groß zu machen. Zweckmäßiger ist es vielmehr, die Dimensionen der Öffnungen nach beiden Richtungen hin ihrer Wirkung auf die Linienbreite entsprechend zu wählen. Dabei ist zu beachten, daß eine Verkleinerung der Öffnungen eine entsprechende Vergrößerung der Belichtungszeit mit sich bringt.

Wir haben schon gezeigt, wie man die Höhen der Öffnungen berechnen kann. Die Breite der ersten Öffnung läßt sich leicht nach der Formel (1) finden. Die Breite der zweiten Öffnung übt keinen Einfluß auf die Linienbreite aus; man muß sie derart wählen, daß das Bündel die Dicke des Objekts frei umfaßt und die primären Strahlen den Film nicht treffen.

Das wiedergegebene Röntgenogramm (Fig. 8) ist mit Öffnungen folgender Abmessungen aufgenommen worden: $2b = 0{,}15$ mm, $2n = 1{,}4$ mm, $2m = 0{,}6$ mm, die Breite der zweiten Öffnung $= 2$ mm.

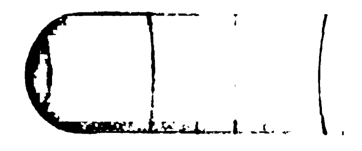


Fig. 8.

Mit anderen Worten, wir haben zwei zueinander senkrechte Schlitze benutzt, von denen der eine dem Objekt parallel und der andere senkrecht dazu war. Als Objekt diente uns ein ausgeglühter eiserner Draht von 1 mm Durchmesser. Als Lichtquelle wurde eine Haddingsche Röhre mit einer eisernen Antikathode benutzt. Aus dem Röntgenogramm ersieht man, daß mit zunehmendem Θ die Linien sich verbreitern. Das ist hauptsächlich dem Dublettabstand $k_{\alpha_{1\,2}}$ Fe zuzuschreiben, der mit Θ stark anwächst. So beträgt er z. B. für die erste starke Linie (110) 0,05 mm und für die letzte etwa 0,3 mm.

Die Breite der ersten Linie wurde mit einem Komparator gemessen, und es ergab sich der Wert 0,16 mm, welcher auch den Dublettabstand in sich begreift. Dieser Wert nähert sich schon der Breite der spektroskopischen Linien[1]). Zweifellos konnte man auch feinere Linien erhalten,

[1]) In den besten spektrometrischen Arbeiten, z. B. in denen von Hjalmar, betrug die Linienbreite im Spektrum erster Ordnung 0,075 mm (ZS. f. Phys. 15, 102, 1923).

da die Größe der benutzten Spalte immer noch beträchtlich war. Hierzu muß aber bemerkt werden, daß bei einer Blende mit runden Öffnungen (1 mm Durchmesser) eine Belichtung von 8 bis 9 Milliampere-Stunden ausreichte, während in unserem Falle eine solche von 25 bis 30 Milliampere-Stunden nötig war.

Zum Schlusse möchte ich dem Vorsteher des Röntgenlaboratoriums, Hrn. N. Seljakow, für seine wertvollen Ratschläge bei der Durchführung dieser Arbeit, sowie Herrn V. Fock für seine Kritik des mathematischen Teiles meinen innigsten Dank aussprechen.

Leningrad, Sosnowka 2, Physikalisch-Technisches Institut.

Autorenregister.

Phys.

ZEITSCHRIFT FÜR PHYSIK

HERAUSGEGEBEN UNTER MITWIRKUNG
DER
DEUTSCHEN PHYSIKALISCHEN GESELLSCHAFT

VON

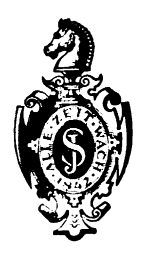
KARL SCHEEL

DREIUNDVIERZIGSTER BAND

ERSTES UND ZWEITES HEFT

MIT 24 TEXTFIGUREN

(ABGESCHLOSSEN AM 23. MAI 1927)



VERLAG VON JULIUS SPRINGER, BERLIN
1927

Die

Zeitschrift für Physik

erscheint zwanglos in einzelnen Heften, die zu Bänden von 60 Bogen vereinigt werden.

Die Zeitschrift für Physik ist durch jede Buchhandlung sowie durch die Verlagsbuchhandlung Julius Springer, Berlin W 9, Linkstr. 23/24, zu beziehen. Die Mitglieder der Deutschen Physikalischen Gesellschaft erhalten die Zeitschrift für Physik zu einem mit dem Vorstande der Gesellschaft vereinbarten Vorzugspreis geliefert.

Die Verfasser erhalten von Arbeiten bis zu $1^1/_2$ Druckbogen Umfang 100 Sonderabdrucke, von größeren Arbeiten 50 Sonderabdrucke kostenfrei, weitere gegen Berechnung.

Manuskriptsendungen sind zu richten an Herrn Geh. Reg.-Rat Professor **Dr. Karl Scheel, Berlin-Dahlem, Werderstr. 28.**

43. Band. **1./2. Heft**

Inhalt.

Hierzu eine Beilage vom Verlag Julius Springer in Berlin W 9

Druck von Friedr. Vieweg & Sohn Akt.-Ges., Braunschweig.

ZEITSCHRIFT FÜR
PHYSIK

HERAUSGEGEBEN UNTER MITWIRKUNG
DER
DEUTSCHEN PHYSIKALISCHEN GESELLSCHAFT

VON

KARL SCHEEL

DREIUNDVIERZIGSTER BAND

ELFTES UND ZWÖLFTES HEFT

MIT 44 TEXTFIGUREN

(ABGESCHLOSSEN AM 20. JULI 1927)



VERLAG VON JULIUS SPRINGER, BERLIN

1927

Die **Zeitschrift für Physik**
erscheint zwanglos in einzelnen Heften, die zu Bänden von 60 Bogen vereinigt werden.
Die Zeitschrift für Physik ist durch jede Buchhandlung sowie durch die Verlagsbuchhandlung Julius Springer, Berlin W 9, Linkstr. 23/24, zu beziehen. Die Mitglieder der Deutschen Physikalischen Gesellschaft erhalten die Zeitschrift für Physik zu einem mit dem Vorstande der Gesellschaft vereinbarten Vorzugspreis geliefert.
Die Verfasser erhalten von Arbeiten bis zu $1^1/_2$ Druckbogen Umfang 100 Sonderabdrucke, von größeren Arbeiten 50 Sonderabdrucke kostenfrei, weitere gegen Berechnung.
Manuskriptsendungen sind zu richten an Herrn **Geh. Reg.-Rat Prof. Dr. Karl Scheel, Berlin-Dahlem, Werderstr. 28.**

43. Band. **11./12. Heft.**

Inhalt.

Druck von Friedr. Vieweg & Sohn Akt.-Ges., Braunschweig.



